



Membranes PECVD à base de a-SiC_xN_yH pour la séparation de l'hydrogène

Mathias Haacké

► To cite this version:

Mathias Haacké. Membranes PECVD à base de a-SiC_xN_yH pour la séparation de l'hydrogène. Matériaux. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONT013 . tel-01329323

HAL Id: tel-01329323

<https://theses.hal.science/tel-01329323>

Submitted on 9 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Délivré par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'Ecole Doctorale
Science Chimiques Balard (ED 459)
Et de l'unité de recherche IEM (UMR 5635)

Spécialité : **Chimie et Physico-Chimie des Matériaux**

Présentée par **Mathias HAACKÉ**

Membranes PECVD à base de α -SiC_xN_y:H
pour la séparation de l'hydrogène

Soutenue le 15 décembre 2015 devant le jury composé de :

M. David FARRUSSENG, DR (CNRS, IRCELYON, Villeurbanne)

Rapporteur

M. Laurent THOMAS, PR (UPVD, PROMES, Perpignan)

Rapporteur

M. Vincent ROUESSAC, CR (CNRS, IEM, Montpellier)

Directeur de thèse

Mme Stéphanie ROUALDÈS, MC (UM, IEM, Montpellier)

Co-directeur de thèse

M. Philippe MIELE, PR (ENSCM, IEM, Montpellier)

Président du jury

Mme Anne JULBE, DR (CNRS, IEM, Montpellier)

Examineur

M. Pluton PULLUMBI, Senior Expert R&D (Air Liquide, Jouy-en-Josas)

Examineur

M. Romain COUSTEL, MC (Université de Lorraine, LCPME, Nancy)

Examineur



À mes parents,

Je tiens, tout d'abord, à remercier M. Philippe Miele, Directeur de l'IEM, pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut Européen des Membranes, ainsi que pour sa participation au jury de thèse en tant que Président.

Je remercie sincèrement M. David Farrusseng, M. Laurent Thomas et M. Pluton Pullumbi pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté de juger mon travail.

Ensuite, je tiens à remercier, mon directeur de thèse Vincent Rouessac pour m'avoir proposé ce sujet, pour ses conseils et sa disponibilité. Je remercie également ma co-directrice Stéphanie Roualdès pour sa gentillesse et son aide tout au long de cette thèse.

Je remercie aussi tous ceux qui ont participé activement à l'aboutissement de ces trois années de travail. Je commencerai par Anne Julbe, Jean Durand et Romain Coustel qui, malgré leurs nombreuses obligations, ont toujours trouvé du temps à m'accorder pour m'aiguiller et m'épauler. Je remercie aussi Martin Drobek, Christophe Charmette et Gilles Nunez (Go cacao ?) pour leurs conversations constructives, souvent autour d'un café. Je remercie tout le personnel de l'IEM qui a participé de près ou de loin à cette thèse.

Enfin, je tiens à remercier ma famille ainsi que Laure sans qui je ne serai pas devenu ce que je suis. Je finirai par remercier (ça fait beaucoup de merci) mes amis d'enfance de Saint Geniès et des communes environnantes, mes amis de Montpellier et de La Galine ainsi que tous ceux avec qui j'ai créé des liens forts durant ces trois ans. Spécial Bigup pour Sandrine, ma partenaire de bureau !

Table des matières

Liste des figures.....	4
Liste des tableaux	9
Introduction	11
Partie 1 : Revue de la littérature	13
Chapitre 1.1 : L'hydrogène.....	14
1.1.1 L'hydrogène : vecteur énergétique.....	14
1.1.2 Consommation d'hydrogène	15
1.1.3 Production d'hydrogène	16
1.1.4 Purification d'hydrogène.....	19
Chapitre 1.2 : Mécanismes de séparation et de transport de gaz dans les membranes	23
1.2.1 Notions de perméance et de sélectivité	23
1.2.2 Types de membranes utilisables pour la séparation de gaz.....	23
1.2.3 Mécanismes de transport et de séparation de gaz.....	25
Chapitre 1.3 : Etat de l'art des membranes de séparation d'hydrogène et leur limitations.....	31
1.3.1 Membranes polymères.....	31
1.3.2 Membranes métalliques denses (Gallucci, et al., 2013)	33
1.3.3 Membranes à base de carbone poreux.....	34
1.3.4 Membranes céramiques conductrices de protons	35
1.3.5 Membranes hybrides : cas des MOFs.....	36
1.3.6 Membranes à base de silicium.....	36
1.3.7 Bilan des membranes connues pour séparer H ₂	38
Chapitre 1.4 : Le procédé PECVD pour la préparation de membranes de séparation de gaz.....	40
1.4.1 Principe du procédé PECVD	40
1.4.2 Paramètres caractéristiques du procédé PECVD et leur influence sur les propriétés des matériaux élaborés	43
1.4.3 Application du procédé PECVD à la préparation de membranes de séparation gazeuse.....	46

1.4.4 Application du procédé PECVD à la préparation de membranes permsélectives à H ₂	48
Conclusion	55
Partie 2 : Matériels et méthodes	57
Chapitre 2.1 : Procédés PECVD mis en œuvre	58
2.1.1 Description du réacteur et des conditions opératoires en procédé BF	58
2.1.2 Description du réacteur et des conditions opératoires en procédé MO.....	59
Chapitre 2.2 : Substrats utilisés.....	61
2.2.1 Support dédié aux caractérisations physico-chimiques.....	61
2.2.2 Support asymétrique plan γ -Al ₂ O ₃	61
2.2.3 Support asymétrique tubulaire γ -Al ₂ O ₃	62
Chapitre 2.3 : Méthodes de caractérisation.....	63
2.3.1 Techniques de caractérisations physico-chimiques	63
2.3.2 Techniques de caractérisation du transport de gaz.....	68
Partie 3 : Propriétés des membranes planes élaborées en réacteur BF	73
Chapitre 3.1 : Caractérisations physico-chimiques.....	74
3.1.1 Etude de l'influence de la température de dépôt.....	74
3.1.2 Etude de l'influence de la composition de la phase gazeuse	78
3.1.3 Conclusion.....	88
Chapitre 3.2 : Propriétés de transport de gaz des membranes	90
3.2.1 Morphologie des membranes	90
3.2.2 Transport de gaz dans la gamme T _{amb} à 150°C.....	92
3.2.3 Evolution des propriétés de transport de gaz des membranes en fonction de la pression partielle de NH ₃	96
3.2.4 Mesures de transport de gaz à haute température (400°C)	96
3.2.5 Relations structure-propriétés	98
Conclusion	99
Partie 4 : Propriétés des membranes planes et tubulaires élaborées en réacteur MO. 101	
Chapitre 4.1 : Etude de l'homogénéité des dépôts	102
Chapitre 4.2 : Etude de l'influence de la température du substrat sur les propriétés physico-chimiques des dépôts	103
4.2.1 Caractérisation des films après dépôt.....	103
4.2.2 Caractérisation des films vieillis à l'air ambiant.....	107

Chapitre 4.3 : Etude de l'influence de la puissance du plasma sur les propriétés physico-chimiques et de transport gazeux des dépôts	113
4.3.1 Caractérisation physico-chimique des dépôts	113
4.3.2 Caractérisation des membranes.....	119
Chapitre 4.4 : Etude de l'influence du débit de NH_3 sur les propriétés physico-chimiques et de transport gazeux des dépôts.....	122
4.4.1 Caractérisation physico-chimique des dépôts	122
4.4.2 Propriétés de transport de gaz des membranes	128
4.4.3 Etude de la membrane optimale et comparaison avec la membrane optimale obtenue en BF	131
4.4.4 Conclusion.....	134
Chapitre 4.5 : Membranes PECVD $\text{a-SiC}_x\text{N}_y(\text{O})\text{:H}$ pour la séparation de gaz ; premier pas vers le transfert industriel	135
4.5.1 Des gaz purs au mélange gazeux en géométrie plane	135
4.5.2 De la géométrie plane à la géométrie tubulaire.....	141
Comparaison avec les données de la littérature.....	153
Conclusions et perspectives.....	155
Bibliographie	159
Annexe 1.....	173
Annexe 2.....	175

Liste des figures

Figure 1 : Pouvoir calorifique inférieur (LHV) pour différents vecteurs énergétiques. (U.S. Department of energy)	14
Figure 2: Répartition de la consommation mondiale d'hydrogène (AFHYPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible), 2008).	15
Figure 3 : (a) Répartitions des sources potentielles d'hydrogène (Westermann, et al., 2007), (b) répartition des sources actuellement utilisées.	16
Figure 4 : Schéma d'une unité de vaporeformage (Boyer, 2012).	17
Figure 5 : Principes de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse alcaline et d'une cellule acide dite PEM (pour Proton Exchange Membrane) (Carmo, et al., 2013).....	19
Figure 6 : Cycles types de 4 unités PSA montées en parallèle (Linde, 2009).	21
Figure 7 : Principe de fonctionnement d'un reformeur membranaire (Shirasaki, et al., 2009).	22
Figure 8 : Différentes étapes impliquées dans le mécanisme de transport de l'hydrogène à travers une membrane métallique dense (Yun, et al., 2011).	26
Figure 9 : Représentation schématique du mécanisme de transport de l'hydrogène à travers une membrane conductrice mixte ionique-électronique (Norby, et al., 2006).	26
Figure 10 : (a) Mécanismes de transport de gaz et de vapeurs pouvant intervenir dans les membranes céramiques poreuses et denses, (b) mécanismes de séparation pouvant intervenir dans les membranes microporeuses (Ayrat, et al., 2014).	27
Figure 11 : Schémas du fonctionnement des 2 types de membranes polymères ;	31
Figure 12 : Schéma de la structure d'une zéolithe SOD composée de tétraèdre de SiO_4 et AlO_4 (Alshebani, 2008).	36
Figure 13 : Schéma du mécanisme de dépôt par PECVD (Rouessac, 2007).	43
Figure 14 : Image MEB de la tranche d'un film $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ déposé par PECVD sur un substrat plan en alumine- γ (Kafrouni, 2009).	52
Figure 15 : Représentation schématique de la structure du réseau dans un dépôt réalisé par PECVD à partir de HMDSN et NH_3 : (a) Polymère plasma ; (b) Réseau inorganique (Kafrouni, 2009).	52
Figure 16 : Evolution de la perméance de He et N_2 et de la sélectivité idéale He/N_2 en fonction de la température pour une membrane $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ optimisée (Kafrouni, 2009).	53
Figure 17 : Evolution en fonction de la température, des perméances He et N_2 et des sélectivités idéales He/N_2 , avant et après traitement thermique sous N_2 humide, (a) membrane $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ et, (b) membrane $\text{a-SiO}_2\text{:H}$, préparées par PECVD (Kafrouni, 2009).	54
Figure 18 : Schéma du réacteur basse-fréquence (BF).	58
Figure 19 : Photo et schéma du réacteur MO.	59
Figure 20 : Vue ay MEB d'une section polie et photographie optique du support asymétrique plan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	61
Figure 21 : Micrographie d'une vue en coupe et photographie optique du support asymétrique tubulaire d'alumine fourni (a) par CTI et (b) par Fraunhofer IKTS.	62
Figure 22 : Schéma du modèle ellipsométrique.	65

Figure 23 : Courbe typique obtenue en RRX.	66
Figure 24 : Modèle cinq couches utilisé en RRX.	67
Figure 25 : Représentation schématisée de l'angle de goutte θ d'un liquide sur une surface solide.	68
Figure 26 : Photographies et schémas des cellules de perméation de gaz pour support plan $\varnothing = 27$ mm (a) et pour support tubulaire $L = 50$ mm, $\varnothing = 10$ mm (b).	69
Figure 27 : Schéma du montage de perméation de gaz purs.	70
Figure 28 : Schéma du montage de pilote de séparation de gaz (MEGA) en mélanges gazeux.	71
Figure 29 : Micrographie d'une section d'une couche a-SiC _x N _y :H déposée par PECVD sur un wafer de silicium en réacteur BF.	74
Figure 30 : Spectres IRTF des films a-SiC _x N _y :H préparés à température ambiante, 150°C et 300°C.	75
Figure 31 : Spectres IRTF de l'échantillon réalisé à 300°C (à gauche) et de l'échantillon réalisé à l'ambiante (à droite) : spectres enregistrés le jour du dépôt et après vieillissement.	77
Figure 32 : Spectre XPS de films minces a-SiC _x N _y :H : (a) Visualisation de l'ensemble des pics de photoélectrons, (b) spectres hautes résolutions des pics de photoélectrons C 1s et Si 2p.	79
Figure 33 : Evolution du ratio atomique [N]/[C] dans les films et du ratio des aires des pics d'absorbance IRTF correspondants en fonction de ratio [N]/[C] caractéristique de la composition de la phase gazeuse (ϕ_{gazeuse}) lors de la synthèse.	80
Figure 34 : Spectres d'absorbance IRTF des films a-SiC _x N _y :H en fonction de P _{NH3} . Un exemple de décomposition pour BF-Etude2-01.	81
Figure 35 : Intégration des coefficients d'absorption des bandes C-H, N-H et Si-H en fonction de P _{NH3} lors de la synthèse.	83
Figure 36 : Evolution des concentrations des liaisons C-H, N-H et Si-H (à gauche) et des trois composantes de C-H (à droite) en fonction de P _{NH3} lors de la synthèse.	85
Figure 37 : Evolution des concentrations atomiques en fonction de P _{NH3} lors de la synthèse.	86
Figure 38 : Modèles de clusters C1 (a) et C4 (b) et les volumes de pores correspondant (c-d) (les sphères ont un diamètre de 11Å et les couleurs varient en fonction de la distance radiale).	88
Figure 39 : Evolution en fonction de la température des perméances de BF-Etude2-07 pour He, N ₂ et CO ₂ (à gauche : perméances en échelle linéaire, à droite : perméances en échelle logarithmique) (Mesures à $\Delta P = 3$ bar).	92
Figure 40 : Evolution en fonction de la température des sélectivités idéales $\alpha^*_{\text{He/N}_2}$ et $\alpha^*_{\text{He/CO}_2}$ de la membrane BF-Etude2-07 (Mesures à $\Delta P = 3$ bar).	93
Figure 41 : Evolution en fonction de la pression transmembranaire des perméances de He et N ₂ à T _{amb} (gauche) et 150°C (droite) pour BF-Etude2-07.	94
Figure 42 : Evolution en fonction de 1/RT de Π_{He} pour BF-Etude2-07 (Mesures à $\Delta P = 3$ bar).	95

Figure 43 : Evolution en fonction de la pression partielle de NH_3 lors du dépôt des perméances de He, N_2 et CO_2 (à gauche) et des sélectivités idéales He/ N_2 et He/ CO_2 (à droite) (Mesures à 150°C et $\Delta P = 3$ bar).....	96
Figure 44 : Evolution en fonction de la température des perméances de He, N_2 et CO_2 (à gauche : perméances en échelle linéaire, à droite : perméances en échelle logarithmique) (Mesures à $\Delta P = 2$ bar).....	97
Figure 45 : Evolution en fonction de la température des sélectivités idéales He/ N_2 et He/ CO_2 (Mesures à $\Delta P = 2$ bar).	98
Figure 46 : Analyses d'un film synthétisé par PECVD MO à température ambiante avec un flux de 9 sccm en NH_3 : (a) vue macroscopique ; (b) profil d'épaisseur obtenu par ellipsométrie ; (c) spectres IRTF pour $X = 1$ cm, $X = 9$ cm et $X = 17$ cm.	102
Figure 47 : Evolution des spectres IRTF des différents films en fonction du débit de NH_3 (0, 2, 5 et 9 sccm) et de la température du substrat lors de la synthèse (RT : température ambiante ou 230°C).....	104
Figure 48 : Analyse de l'échantillon MO-Etude1-03 : (a) Décomposition du spectre IRTF ; (b) Evolution des aires (normalisés par l'épaisseur) des pics correspondants en fonction du débit de NH_3 ; (c) Evolution du ratio des aires (Si-C)/(Si-N) en fonction du débit de NH_3 pour les dépôts réalisés à température ambiante et 230°C	107
Figure 49 : Evolution des spectres IRTF en fonction du temps de vieillissement à 25°C et sous pression atmosphérique pour MO-Etude1-03 réalisé à température ambiante (spectres du haut) et MO-Etude1-07 réalisé à 230°C (spectres du bas).	108
Figure 50 : Vieillissement des couches préparées ; (a) à température ambiante (MO-Etude1-03) ; (b) à 230°C (MO-Etude1-07). Evolution de l'absorbance en fonction du temps de vieillissement, l'absorbance étant normalisée par A_0 , absorbance mesurée sur les dépôts en sortie de réacteur.	109
Figure 51 : Evolution des spectres IRTF (région $2800\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$) de l'échantillon MO-Etude1-07 après dépôt, ou vieilli pendant 20 jours et après traitement à 300°C sous vide. ..	110
Figure 52 : Variation de l'indice optique à 633 nm en fonction de P/P_0 à 25°C , en utilisant de la vapeur d'eau (symboles pleins) et d'éthanol (symboles vides) comme sondes moléculaires. Les mesures ont été faites sur les échantillons MO-Etude1-01 (cercles) et MO-Etude1-05 (carrés).	111
Figure 53 : Evolution des spectres d'absorbance IRTF des films $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ en fonction de la puissance du plasma lors du dépôt.	114
Figure 54 : Spectre XPS de films minces $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$: (a) Vue d'ensemble,.....	115
Figure 55 : Intégration des coefficients d'absorption des bandes C-H, N-H et Si-H en fonction de la puissance du plasma.	116
Figure 56 : Evolution de la concentration des liaisons C-H, N-H et Si-H en fonction de la puissance de plasma.	117
Figure 57 : Evolution des concentrations atomiques en fonction de la puissance du plasma (MO-Etude2-01 à 03).....	118
Figure 58 : Morphologie de la couche PECVD MO obtenue à 150 W sur support membranaire plan ; (a) Image MEB en surface ; (b) Image MEB en coupe.....	120

Figure 59 : Evolution en fonction de la puissance plasma des perméances à He, N ₂ et CO ₂ (à gauche) et des sélectivités idéales He/N ₂ et He/CO ₂ (à droite) de membranes MO PECVD préparées à 230°C (Mesures à 150°C et ΔP= 1 bar).	120
Figure 60 : Spectres XPS (pic Si 2p) des dépôts en fonction du débit de NH ₃ lors de la synthèse.	124
Figure 61 : Spectres d'absorbance IRTF des films a-SiC _x N _y :H en fonction du débit de NH ₃ lors du dépôt à 230°C et 150 W.	125
Figure 62 : Analyse IRTF de l'échantillon MO-Etude3-03 : (a) Décomposition du spectre IRTF ; (b) Evolution des aires (normalisées par l'épaisseur) des pics correspondants en fonction du débit de NH ₃ lors de la synthèse à 230°C et 150 W.	126
Figure 63 : Evolution des intégrations des coefficients d'absorption des bandes C-H, N-H et Si-H en fonction du débit de NH ₃ lors de la synthèse à 230°C et 150 W.	127
Figure 64 : Evolution des concentrations atomiques dans les dépôts	128
Figure 65 : Evolution des perméances de He, N ₂ et CO ₂ (à gauche : en échelle linéaire, à droite : en échelle logarithmique) en fonction du débit de NH ₃ lors du dépôt à 230°C d'une membrane MO PECVD (Mesures à 150°C et ΔP= 1 bar).	129
Figure 66 : Evolution des sélectivités idéales He/N ₂ et He/CO ₂ en fonction débit de NH ₃ lors du dépôt à 230°C d'une membrane MO PECVD (Mesures à 150°C et ΔP= 1 bar).	130
Figure 67 : Evolution de Π_{He} en fonction de 1/RT pour la membrane MO optimale (Mesures à ΔP = 1 bar).	132
Figure 68 : Evolution avec la température des perméances de H ₂ , CO ₂ , CO et CH ₄ (à gauche : en échelle linéaire, à droite : en échelle logarithmique) de la membrane PECVD M _{plan} (Mesures à ΔP = 2 bar).	137
Figure 69 : Evolution des perméances des gaz (He/N ₂ en gaz purs et H ₂ /CO ₂ /CO/CH ₄ en mélange de gaz) en fonction de leurs diamètres cinétiques pour la membrane M _{plan} (Mesures à 150°C et ΔP = 2 bar).	138
Figure 70 : Evolution avec la température des facteurs de séparation H ₂ /CO, H ₂ /CO ₂ et H ₂ /CH ₄ de la membrane M _{plan} (Mesures à ΔP= 2 bar).	139
Figure 71 : Evolution en fonction de la température des perméances à H ₂ , CO ₂ , CO et CH ₄ en mélange gazeux : taux d'humidité à 0% (marqueurs vides et lignes pointillées); puis taux d'humidité proche de 100% (marqueurs et lignes pleins) de la membrane M _{plan} (Mesures à ΔP= 2 bar).	139
Figure 72 : Evolution avec la température des facteurs de séparation H ₂ /CO, H ₂ /CO ₂ et H ₂ /CH ₄ en mélange gazeux : taux d'humidité proche de 100% (marqueurs et lignes pleins) ; et taux d'humidité à 0% (marqueurs vides et lignes pointillées) de la membrane M _{plan} (Mesures à ΔP= 2 bar).	140
Figure 73 : Schéma représentant un dépôt PECVD obtenu sans rotation et images MEB correspondant à différentes zones de la surface du tube.	144
Figure 74 : Schéma représentant un dépôt PECVD synthétisé avec rotation et image MEB correspondant.	145
Figure 75 : Evolution de la perméance de N ₂ à température ambiante en fonction de la pression transmembranaire à travers un dépôt PECVD d'épaisseur ~260 nm sur tube CTI.	145

Figure 76 : Evolution de la perméance de N ₂ à température ambiante en fonction de la pression transmembranaire pour un dépôt de ~570 nm sur tube CTI.	146
Figure 77 : Cycles de températures appliqués lors des mesures de perméance des membranes déposées sur tubes.	147
Figure 78 : Evolution des perméances à He, N ₂ et CO ₂ (gauche) et sélectivités idéales associées (droite) de M _{tube1} en fonction de la température pour les deux cycles (1 ^{er} cycle : haut et 2 nd cycle : bas) (Mesure à $\Delta P = 1$ bar).	147
Figure 79 : Spectre d'absorbance IRTF de la membrane PECVD optimisée avant et après traitement à 400°C pendant 1 heure sous vide.	148
Figure 80 : Evolution des perméances He, N ₂ et CO ₂ (gauche) et sélectivités idéales associées (droite) de M _{tube2} en fonction de la température pour les deux cycles (1 ^{er} cycle : haut et 2 nd cycle : bas) (Mesures à $\Delta P = 1$ bar).	149
Figure 81 : Evolution en fonction de la température des perméances H ₂ , CO ₂ , CO et CH ₄ (à gauche : perméances en échelle linéaire, à droite : perméances en échelle logarithmique) de M _{tube2} en mélange gazeux sec (Mesures à $\Delta P = 2$ bars).	150
Figure 82 : Evolution en fonction de la température des facteurs de séparation H ₂ /CO, H ₂ /CO ₂ et H ₂ /CH ₄ de M _{tube2} en mélange gazeux sec. (Mesures à $\Delta P = 2$ bars).	151
Figure 83 : Evolution de la sélectivité idéale H ₂ /N ₂ (ou He/N ₂) en fonction de la perméance de H ₂ (ou He) pour différents types de membranes tirées de la littérature et issues de cette étude.	154
Figure 84 : Spectre IRTF obtenu par la méthode de King et Connell pour l'échantillon BF-Etude02-01.	176

Liste des tableaux

Tableau 1 : Pureté requise de l'hydrogène pour diverses applications.	19
Tableau 2 : Classification des membranes en accord avec les normes de l'IUPAC sur la terminologie des tailles de pores, et exemples d'application.	24
Tableau 3 : Diamètres cinétiques de quelques gaz (Breck, 1974).	30
Tableau 4 : Performances types de membranes polymères à sélectivité de taille pour la perméation de l'hydrogène.	32
Tableau 5 : Performances types de membranes polymères à sélectivité inversée pour la rétention de l'hydrogène.	32
Tableau 6 : Performances types de membranes métalliques denses à base de Pd pour la perméation de l'hydrogène.	34
Tableau 7 : Performances types de membranes à base de carbone pour la perméation de l'hydrogène.	35
Tableau 8 : Performances typiques de membranes à base de silice pour la perméation de l'hydrogène.	37
Tableau 9 : Récapitulatif des différents types de membranes pour la purification de H ₂	39
Tableau 10 : Sélectivités idéales H ₂ /N ₂ et H ₂ /CH ₄ de membranes préparées par PECVD à partir différents précurseurs de type silane et siloxanes (Roualdès, 2000).	50
Tableau 11 : Références et conditions de synthèse des échantillons réalisés à BF.	73
Tableau 12 : Bandes d'absorption observées sur les spectres IRTF (3500-500 cm ⁻¹) des films a-SiC _x N _y :H préparés par PECVD et comparaison aux données de la littérature.	76
Tableau 13 : Valeurs de la densité électronique, massique et des pourcentages atomiques des éléments Si, C, O et N pour les échantillons BF-Etude2-01 à 04.	79
Tableau 14 : Description des bandes d'absorption utilisées pour la décomposition du massif principal (700-1300 cm ⁻¹) dans les spectres IRTF des films a-SiC _x N _y :H.	82
Tableau 15 : Valeurs des sections efficaces (K) utilisées pour le calcul des concentrations des liaisons C-H, N-H et Si-H.	85
Tableau 16 : Images MEB des dépôts PECVD réalisés à 300°C sur support céramique poreux.	91
Tableau 17 : Paramètres <i>a</i> et <i>b</i> pour He et N ₂ à T _{amb} et 150°C (BF-Etude2-07).	94
Tableau 18 : Evolution de l'épaisseur des films PECVD MO et de leurs indices de réfraction à 633 nm en fonction du débit de NH ₃ et de la température du substrat lors de la synthèse.	103
Tableau 19 : Bandes d'absorption observées pour le massif principal de 630 à 1300 cm ⁻¹ des films a-SiC _x N _y :H préparés par PECVD à température ambiante (RT) et 230°C - Comparaison aux données de la littérature.	106
Tableau 20 : Evolution de l'indice de réfraction à 633 nm et de la vitesse de dépôt des films PECVD MO en fonction de la puissance du plasma lors de la synthèse.	113
Tableau 21 : Valeurs des densités électroniques et massiques et du ratio atomique Si:C:N:O des échantillons réalisés à différentes puissances plasma.	115

Tableau 22 : Epaisseurs des échantillons réalisés sur support membranaire plan en PECVD MO à 230°C pour différentes puissances plasma.	119
Tableau 23 : Evolution de l'indice de réfraction à 633nm et de la vitesse de dépôt des films PECVD MO en fonction du débit en NH ₃ lors de la synthèse à 230°C et 150W.	122
Tableau 24 : Valeurs de la densité électronique, densité massique et du ratio atomique Si:C:N:O des dépôts en fonction du débit de NH ₃ lors de la synthèse.	123
Tableau 25 : Références, conditions de synthèse et épaisseur des dépôts réalisés en MO pour les mesures de transport de gaz à 230°C et 150 W.	129
Tableau 26 : Paramètres <i>a</i> et <i>b</i> pour les gaz He et N ₂ à 25 et 150°C pour la membrane optimale (MO).	132
Tableau 27 : Concentrations des différents éléments composant les membranes aux performances optimales en BF et MO.	133
Tableau 28 : Comparaisons des perméabilités et sélectivités idéales maximales mesurées à 150°C pour les membranes obtenues en BF et MO.	134
Tableau 29 : Paramètres de synthèse par PECVD de la membrane M _{plan} destinée aux tests de séparation de mélange de gaz (support plan IKTS).	135
Tableau 30 : Performances en perméance de gaz purs de la membrane M _{plan} ($\Delta P = 1$ bar et support plan IKTS).	136
Tableau 31 : Images MEB des deux supports tubulaires asymétriques γ -Al ₂ O ₃	142
Tableau 32 : Images MEB des deux supports tubulaires asymétriques γ -Al ₂ O ₃ au niveau du « point triple ».	143

Introduction

L'hydrogène est une molécule clef pour l'avenir. L'essentiel de ses applications concerne aujourd'hui le domaine de la pétrochimie où l'hydrogène est par exemple utilisé pour désulfurer et alléger les pétroles. Demain, pour que de nouvelles filières hydrogène, notamment la filière pile à combustible, puissent se déployer massivement, de nombreux défis techniques doivent être résolus pour une large disponibilité de l'hydrogène avec une grande pureté.

Actuellement la production d'hydrogène est largement assurée par le reformage du méthane où les gaz H_2 , CO, CO_2 et CH_4 (en mélange à la sortie du reformeur) sont séparés grâce à une unité PSA (Pressure Swing Adsorption). Le procédé PSA fonctionne à basse température alors que le mélange gazeux qui l'alimente est produit en continu à haute température. Il est donc *a priori* intéressant de coupler une unité PSA avec un système travaillant en continu à haute température. Dans cette optique, l'une des voies prometteuses correspond à l'extraction *in-situ* de H_2 par des membranes permselectives de type tamis moléculaire.

Le travail que nous présentons a pour but de développer, par une méthode de dépôt en voie sèche, des membranes de carbonitride de silicium amorphe ($a-SiC_xN_y:H$) à partir de deux précurseurs l'hexaméthylidisilazane (HMDSN) et l'ammoniac (NH_3). Ces matériaux suscitent un grand intérêt en raison de la combinaison de diverses propriétés physiques importantes, telles que leur dureté élevée, leur faible coefficient de frottement et leur largeur de bande interdite. Ces propriétés destinent les carbonitrides de silicium à une large gamme d'applications mécaniques, tribologiques et optoélectroniques. En plus de ces applications bien connues, les carbonitrides de silicium apparaissent aussi comme des matériaux prometteurs dans le domaine des membranes de séparation gazeuse. Le choix de ce matériau, pour ce type d'application, est dicté par sa stabilité thermochimique et hydrothermale. La méthode de dépôt utilisée dans ce travail de thèse est la CVD assistée plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Cette méthode a été choisie pour différentes raisons. Tout d'abord, elle est très largement employée en microélectronique ou dans le traitement de surfaces ; elle est donc aisément extrapolable à l'échelle industrielle. De plus, elle est adaptée à la fabrication de membranes supportées pour la séparation de gaz car elle permet le dépôt de couches minces de matériaux sélectifs sur des supports mésoporeux, architecture idéale pour limiter la perte de charge lors du transfert de gaz. Enfin, la versatilité du procédé PECVD en fait une méthode idéale pour obtenir une membrane avec une microstructure et une microporosité contrôlées.

La première partie de cette thèse a pour objectif de présenter les travaux de la littérature en rapport avec les différents thèmes abordés dans notre étude. Le premier chapitre présente des notions générales concernant l'hydrogène que ce soit son utilité en tant que vecteur énergétique, sa consommation, sa production mais surtout sa purification. Dans un second chapitre, sont abordés les mécanismes de séparation et de transport de gaz dans différents types de membranes. Suit un état de l'art sur les performances de ces différents types de membranes (chapitre 3). Dans le dernier chapitre (chapitre 4), le principe de la PECVD et sa versatilité sont tout d'abord abordés. S'en suit un état de l'art sur l'application de ce procédé pour synthétiser des membranes de séparation gazeuse, notamment de nature permselective à H_2 .

La seconde partie de cette thèse est consacrée aux matériels et méthodes. Il est présenté, en premier lieu, les caractéristiques des deux réacteurs PECVD utilisés (basse-fréquence et micro-ondes) pour la préparation des matériaux. Puis, les substrats utilisés sont décrits. Enfin un chapitre est consacré aux techniques de caractérisation utilisées qui concernent les caractérisations physico-chimiques des matériaux et les caractérisations de performances des membranes en transport gazeux.

La synthèse et la caractérisation des membranes obtenues à l'aide du réacteur basse-fréquence fait l'objet de la 3^{ème} partie. Le premier chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus avec la variation de deux paramètres du procédé de dépôt : la température du substrat et la pression en NH_3 . Le second chapitre aborde les performances en transport de gaz purs des membranes déposées sur support plan et établit le lien entre propriétés physico-chimiques et fonctionnelles.

La dernière partie (partie 4) de cette thèse porte sur la préparation et la caractérisation des membranes obtenues à l'aide du réacteur micro-ondes. La température du substrat, le débit de NH_3 et la puissance du plasma sont étudiés comme paramètres variables du procédé de dépôt afin d'obtenir une large gamme de matériaux. De la même manière que dans la partie 3, la structure des matériaux obtenus en faisant varier ces paramètres est mise en relation avec les performances en transport de gaz purs des membranes déposées sur substrat plan. Le dernier chapitre s'intéresse à un possible transfert de la technologie vers l'industrie. Dans cette optique, les gaz purs sont remplacés par un mélange gazeux pré-industriel (sec et humide) et les supports plans (simples d'usage en réacteur PECVD capacitif) sont remplacés par des supports tubulaires, qui bien que nécessitant une adaptation délicate du réacteur de dépôt, sont mieux adaptés au cahier des charges de la séparation gazeuse par membrane dans l'industrie.

Partie 1 : Revue de la littérature

Cette partie bibliographique a pour but de situer le contexte de ces travaux de thèse et d'apporter quelques notions génériques et techniques nécessaires à leur compréhension.

L'objectif de cette thèse étant de synthétiser des membranes de type carbonitrure de silicium par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) pour la purification d'hydrogène, nous aborderons successivement les points suivants :

Dans un 1^{er} chapitre, nous présenterons l'hydrogène au sens générique : ses enjeux, sa consommation, le point critique de sa purification et l'utilité des membranes dans ce domaine.

Le 2^{ème} chapitre concerne le transport de gaz au sein des membranes. Nous aborderons les notions de base et les mécanismes de transport, en lien avec les types de membranes auxquels ils s'appliquent.

Le 3^{ème} chapitre sera focalisé sur les membranes pour la purification de l'hydrogène et l'état de l'art associé. Nous terminerons sur les membranes non-oxydes à base de silicium qui constituent les matériaux visés dans la thèse.

Le dernier chapitre sera consacré à la méthode de préparation utilisée pour fabriquer les membranes développées dans cette thèse : la PECVD. Nous aborderons dans cette partie, le principe de fonctionnement, les paramètres de synthèse majeurs et les matériaux accessibles avec ce type de procédé.

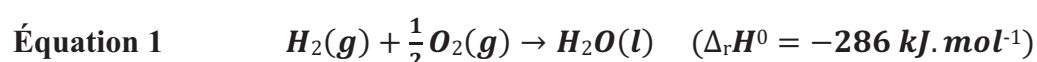
Chapitre 1.1 : L'hydrogène

1.1.1 L'hydrogène : vecteur énergétique

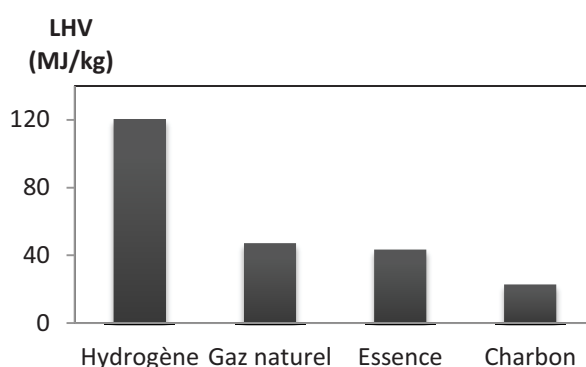
L'hydrogène est découvert par le physicien Henry Cavendish en 1766, qui montre que ce gaz est inflammable à l'air et que la réaction induite produit de l'eau (AFHYPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible), 2011). Quelques années plus tard, en 1783, Laurent de Lavoisier et al (G. de Morveau, 1787) mettent un nom sur ce gaz, «l'hydrogène», qui signifie en grec «qui produit de l'eau».

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers (88% des atomes) (Emsley, 2001). Présent dans le milieu naturel sous forme atomique comme par exemple dans l'eau et les hydrocarbures, il est très rare sous forme moléculaire ou diatomique (dihydrogène H₂).

L'une des propriétés essentielles du dihydrogène est la quantité d'énergie développée lors de sa combustion. En effet, son pouvoir calorifique massique (LHV) est deux à quatre fois supérieur à celui des autres carburants de type gaz naturel ou essence (Figure 1) (U.S. Department of energy). H₂ réagit avec l'oxygène selon l'Équation 1.



Cette réaction est non-carbonée; elle présente donc l'avantage de ne pas rejeter de CO₂.



**Figure 1 : Pouvoir calorifique inférieur (LHV) pour différents vecteurs énergétiques.
(U.S. Department of energy)**

Ces différentes caractéristiques font de l'hydrogène un vecteur énergétique intéressant pour l'avenir. Cependant, certaines contraintes limitent son développement en tant que tel. Tout d'abord, l'hydrogène étant quasiment inexistant à l'état naturel, il est nécessaire de le produire de manière industrielle. De plus, sa faible densité est un inconvénient pour son transport et son stockage. En effet, dans les conditions normales de pression et de température (CTP), un kilo de H₂ correspond à un volume de 11 250 litres ; une étape de liquéfaction ou

de mise sous pression du gaz est donc obligatoire en vue de son transport ou stockage. Toutes ces contraintes ont un coût énergétique et un bilan carbone non négligeables.

1.1.2 Consommation d'hydrogène

La consommation mondiale actuelle d'hydrogène approche les 60 millions de tonnes par an. La majorité de l'hydrogène consommé est utilisée dans l'industrie chimique principalement dans les raffineries pétrolières (hydrocracking, hydrotraitement ou désulfuration), la production d'ammoniac ou de méthanol. Une très faible partie de la consommation de l'hydrogène est liée à son utilisation comme vecteur énergétique. Il est, par exemple, largement utilisé dans le domaine de l'aérospatiale comme combustible pour la propulsion des fusées, mais cette application ne représente que 1% de la consommation globale (Figure 2).

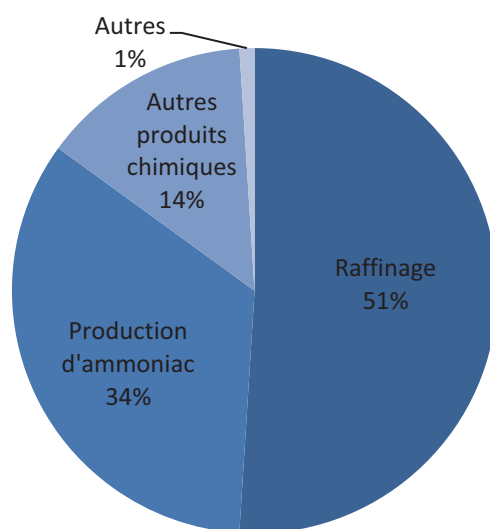


Figure 2: Répartition de la consommation mondiale d'hydrogène (AFHYPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible), 2008).

La recherche et le développement de nouvelles technologies utilisant l'hydrogène comme vecteur énergétique suscitent un engouement croissant depuis une vingtaine d'années pour des applications mobiles (piles à combustible, moteurs thermique à hydrogène) ou stationnaires (stockage d'énergie pour les bâtiments).

Selon des estimations récentes, d'ici 2035, la consommation en H_2 sera 2 à 3 fois supérieure à celle d'aujourd'hui (Grandia, et al., 2013). Cette croissance est due à 3 facteurs :

- Le besoin de carburants plus propres d'où une augmentation de la consommation en H_2 pour les procédés de désulfuration.
- Le développement croissant de procédés tels que le traitement des sables bitumeux (Kean, 2009).

- Le développement de nouvelles technologies (systèmes de conversion d'énergie mobiles et stationnaires énumérés ci-dessus) (Boyer, 2012).

Dans l'optique d'une large croissance de ces activités, le développement et l'amélioration des moyens de production et de purification de l'hydrogène sont nécessaires.

1.1.3 Production d'hydrogène

Différentes ressources peuvent être exploitées pour produire le dihydrogène (Figure 3). A l'échelle mondiale, H_2 est produit majoritairement à partir d'énergies fossiles : le gaz naturel, 48% ; les hydrocarbures liquides, 30% et le charbon, 18% (Wang, et al., 2014). Les 4% restant sont obtenus par électrolyse de l'eau (Armaroli, et al., 2011).

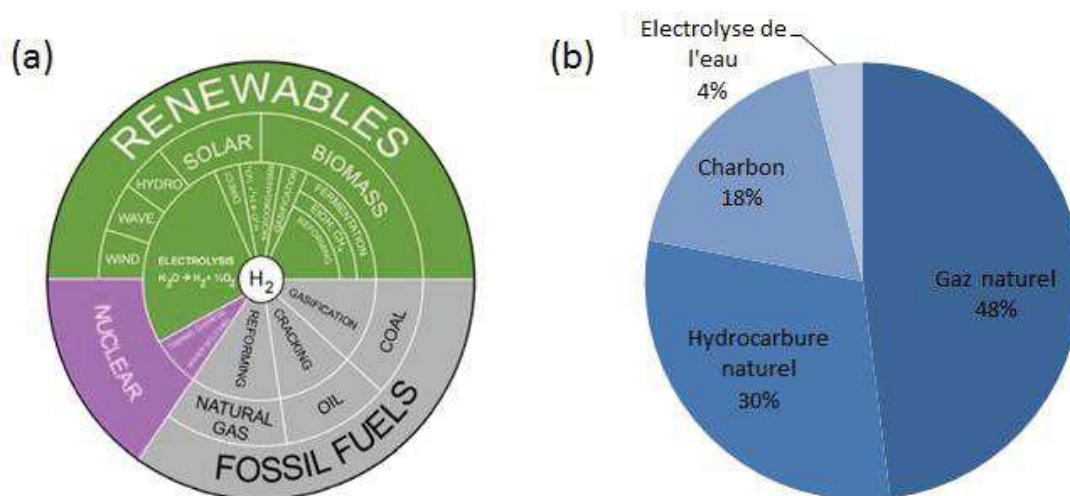


Figure 3 : (a) Répartitions des sources potentielles d'hydrogène (Westermann, et al., 2007), (b) répartition des sources actuellement utilisées.

Dans cette partie, nous décrirons les trois principales voies de production de l'hydrogène. Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur le vaporeformage des hydrocarbures et l'oxydation partielle. Ce sont ces deux procédés qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse. En complément, nous aborderons le principe du procédé d'électrolyse de l'eau.

a. Le vaporeformage des hydrocarbures

Le vaporeformage est le procédé le plus répandu pour la production de l'hydrogène. Il a le double avantage d'être efficace et d'afficher des coûts de production faibles (Roldan, 2015). Différentes matières premières peuvent être utilisées, la plus répandue étant le gaz naturel. Cependant, des hydrocarbures plus lourds allant jusqu'au naphta (distillat du pétrole) peuvent être consommés dans ce type de procédé.

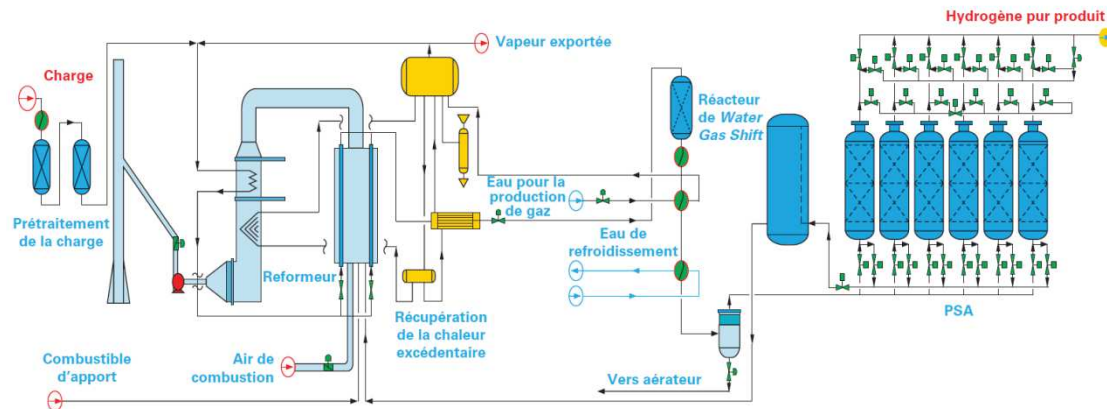
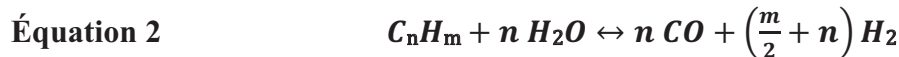


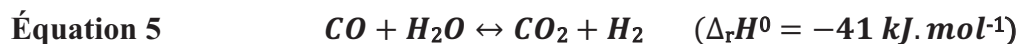
Figure 4 : Schéma d'une unité de vaporeformage (Boyer, 2012).

Différentes étapes composent le vaporeformage du méthane (Figure 4). La première correspond à la mise sous pression du gaz naturel (entre 3 et 4 MPa). Cette compression a pour but d'augmenter la productivité de l'installation.

Vient ensuite la phase de purification du méthane qui se fait en 2 étapes. L'hydrodésulfuration permet tout d'abord de diminuer la concentration des sulfures (poisons pour les catalyseurs utilisés dans la suite du procédé) en dessous de 0,1 ppm. Le préreformage qui suit vise à éliminer les traces d'hydrocarbures lourds de type C_nH_m , selon l'Équation 2. Cette étape est réalisée à des températures allant de 400 à 550°C (Sperle, et al., 2005).



Le gaz est ensuite injecté dans le reformeur où il réagit avec la vapeur d'eau selon les 3 équations suivantes :



Deux de ces réactions sont fortement endothermiques (Équation 3 et Équation 4), et la 3^{ème} est modérément exothermique (Équation 5) ; l'apport d'énergie est donc nécessaire dans le reformeur. C'est pour cela que les réactions sont réalisées entre 700 et 850°C pour des pressions allant jusqu'à 3,5 MPa et en présence d'un catalyseur (généralement à base de nickel). La composition volumique moyenne du gaz en sortie du reformeur est typiquement : 72% H_2 , 7% CH_4 , 16% CO et 5% CO_2 (Ohta, 2009), (Barelli, et al., 2007), (AFHYPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible), 2014). Cette composition n'est pas fixe et dépend du type de *Steam Methane Reformer* (SMR) utilisé et des conditions de réaction (notamment température, pression, % de vapeur d'eau).

Le mélange de gaz obtenu est ensuite injecté dans un réacteur de *Water Gas Shift* (WGS) dans lequel on opère la réaction du gaz à l'eau (Équation 5), dans des conditions de température plus douces (400-550°C) favorisant la réaction (Go, et al., 2009) (Anderson, et al., 2014). Le mélange obtenu à la fin de cette étape contient 80 à 85% de H₂, 20% de CO₂, et des traces de CO et CH₄ n'ayant pas réagi (Boyer, 2012) (Kothari, et al., 2008) (Liu, et al., 2009).

Même si le vaporeformage est un procédé mature et économiquement viable, il pose un problème environnemental car 10 à 11 kg de CO₂ sont émis pour la production d'un kg de H₂ (Dicko, et al., 2013).

b. L'oxydation partielle

Le second procédé le plus utilisé pour produire H₂ est l'oxydation partielle par voie catalytique (CPO) ou non-catalytique (POX) (Joensen, et al., 2002).

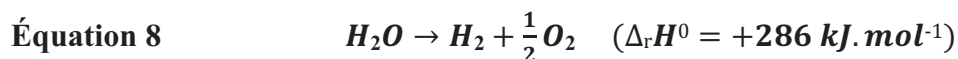
Dans l'industrie, le procédé POX est le plus développé car l'absence de catalyseur permet d'éviter la désulfuration en début de procédé. La première étape du procédé POX fait intervenir une réaction exothermique où l'oxygène réagit avec l'hydrocarbure selon l'Équation 6. Comme pour le vaporeformage, elle est suivie d'une réaction de conversion du CO en CO₂ sous l'effet de la vapeur d'eau selon l'Équation 7 (Dicko, et al., 2013) (Bermudez, et al., 2013).



Ces réactions sont réalisées à haute température (>1100°C) et à des pressions allant de 5 à 7 MPa.

c. L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau, très énergivore, est actuellement peu répandue pour la production de H₂. Cependant, elle possède un fort potentiel pour l'avenir car la combinaison de cette technique avec des énergies renouvelables (hydraulique, éolien, solaire) (Figure 3 a) en fait une technique propre. Son principe réside dans la dissociation de l'eau selon l'Équation 8 (Carmo, et al., 2013).



Une cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes reliées à un générateur de courant et séparées par un électrolyte. Ce dernier peut être un acide, un composé alcalin, ou un polymère solide en fonction de la voie de dissociation envisagée.

La Figure 5 montre le principe de fonctionnement des 2 principaux systèmes que sont l'électrolyse alcaline et l'électrolyse acide dite PEM (pour Proton Exchange Membrane).

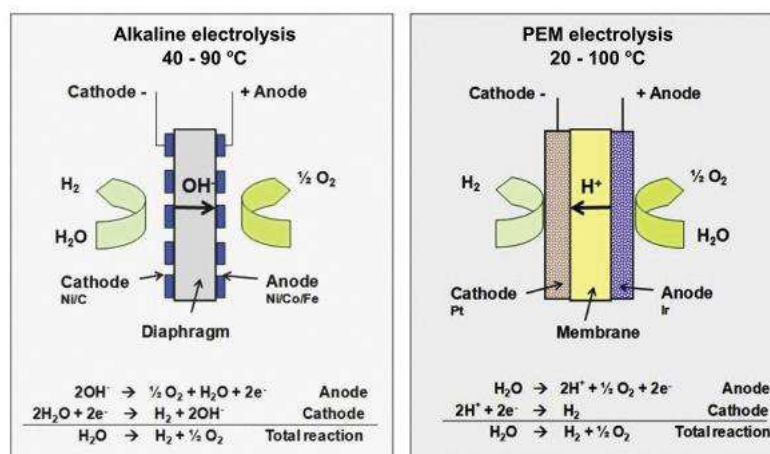


Figure 5 : Principes de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse alcaline et d'une cellule acide dite PEM (pour Proton Exchange Membrane) (Carmo, et al., 2013).

1.1.4 Purification d'hydrogène

Comme nous l'avons vu précédemment, les procédés de vaporeformage et d'oxydation partielle génèrent de l'hydrogène mélangé avec l'hydrocarbure qui n'a pas réagi, de la vapeur d'eau, des hydroxydes intermédiaires, mais aussi du mono- et di-oxyde de carbone. Dans le cas de l'oxydation partielle, certains sulfures peuvent être également présents.

Pour certaines applications (Tableau 1), telles que les piles à combustible (Dicko, et al., 2013) ou encore l'hydrotraitement dans les raffineries (Rostrup-Nielsen, et al., 2002), l'utilisation d'hydrogène pur est nécessaire ; c'est pour cela qu'une phase de purification est obligatoire. Les quatre principales techniques de purification possibles sont présentées ci-après : la méthanisation, la méthode PSA (Pressure Swing Adsorption), la séparation cryogénique et enfin les procédés membranaires.

Tableau 1 : Pureté requise de l'hydrogène pour diverses applications.

Applications	Pureté de l'hydrogène (%)
Carburant pour propulsion de fusée	99,999999
Fabrication de semi-conducteurs	99,99
Piles à combustible	90
Hydrodésulfuration	

a. Méthanisation

La méthanisation est une option possible pour la purification de l'hydrogène. Après l'étape de WGS, l'eau du mélange est condensée pour être éliminée. S'en suivent deux étapes : tout d'abord une décarbonatation afin d'éliminer le CO₂, puis la méthanisation pour éliminer le CO et CO₂ résiduels selon les équations suivantes (Britz, et al., 2004).



Le procédé de méthanisation produit un hydrogène de faible pureté (95 à 97%) dont le contaminant majoritaire est le méthane. C'est pourquoi cette technique est de moins en moins utilisée pour la production d'hydrogène, au profit des unités PSA (Pressure Swing Adsorption) décrites par la suite.

b. Pressure Swing Adsorption

Développée les années 1980, la méthode PSA (Pressure Swing Adsorption) est basée sur l'adsorption sélective des gaz, modulée en pression. C'est une technique de purification efficace et peu onéreuse (Rahimpour, et al., 2013). Les unités PSA sont composées de matériaux adsorbants très poreux de type silice, alumine, charbon actif ou encore tamis moléculaire. Le procédé PSA correspond à un cycle de 4 étapes : la production, la dépressurisation, la purge et la pressurisation.

Tout d'abord, on injecte le mélange qui sort du réacteur de WGS, composé d'environ 80% de H₂, 20% de CO₂ et des impuretés. Les molécules à éliminer (CO, CO₂) et les espèces résiduelles (N₂ et hydrocarbures légers) du mélange gazeux ont une interaction supérieure avec l'adsorbant de l'unité PSA par rapport à H₂. A haute pression, ces molécules sont donc adsorbées (retenues) par l'unité PSA et H₂ est purifié. Afin de régénérer l'adsorbant saturé d'impuretés, on diminue la pression au-dessus du lit (PSA) ou on augmente la température (TSA, Thermal swing adsorption). Lorsque la phase de régénération est terminée, on remet l'unité sous pression. Ces procédés fonctionnent donc en mode cyclique; chaque cycle durant de 2 à 20 min en fonction de la technologie (Boyer, 2012). Afin de maximiser la production de H₂ avec un flux semi-continu, quatre lits d'adsorbants (A, B, C et D) sont généralement montés en parallèle (Figure 6).

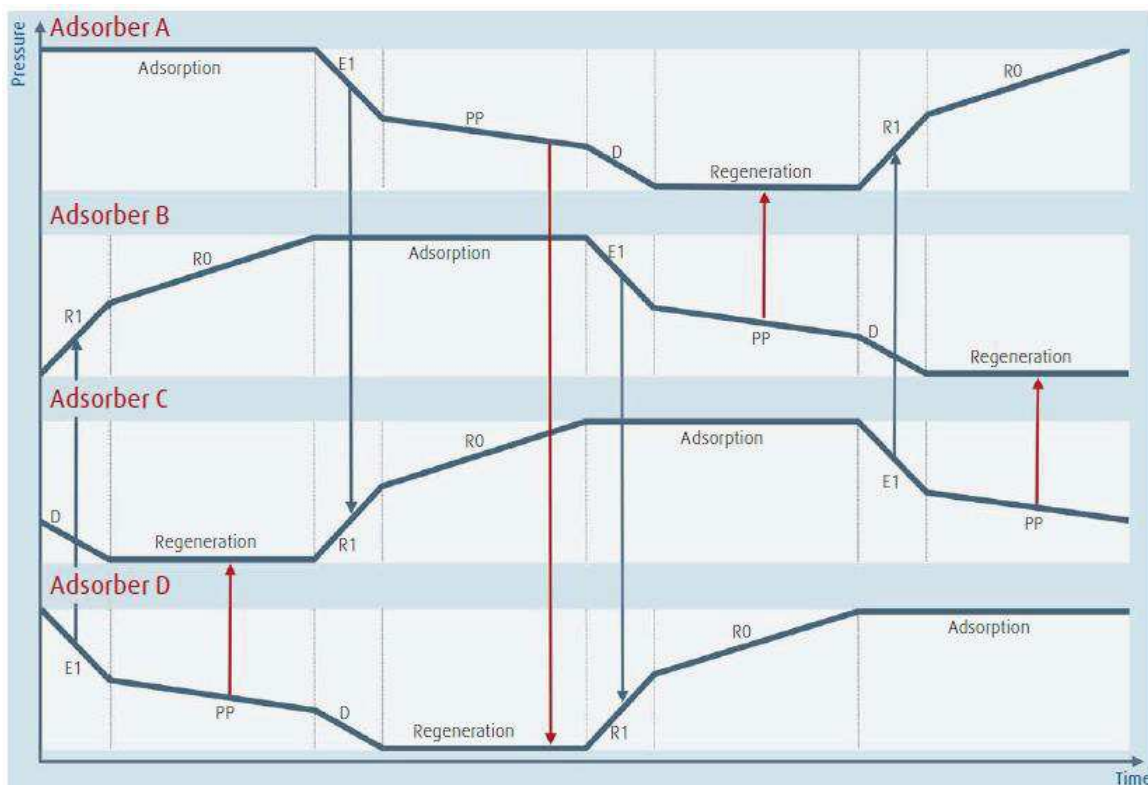


Figure 6 : Cycles types de 4 unités PSA montées en parallèle (Linde, 2009).

La méthode PSA présente quelques désavantages. Le premier est lié au fait que chaque unité marche en flux non-continu. Ceci impose donc l'utilisation de plusieurs unités en parallèle et génère des coûts d'investissement élevés qui se rajoutent au coût non négligeable des phases de régénération. Le second problème est la fluidisation des lits d'adsorbant. En effet, l'application de cycles trop longs ou de flux de gaz trop importants peut entraîner une destruction des lits d'adsorbants (Babicki, et al., 2003).

c. Séparation cryogénique

Parmi les méthodes de purification moins usitées, on peut citer la séparation cryogénique qui correspond à une distillation à basse température. Les composés à éliminer ayant une température d'ébullition plus élevée que H_2 , ils se condensent et sont ainsi facilement extraits. On obtient un hydrogène de grande pureté (>99,999%) mais cette méthode est très énergivore et donc très coûteuse (Dicko, et al., 2013).

d. Procédés membranaires

Les procédés membranaires ont été récemment envisagés pour la purification en continu de H_2 . Les membranes sont des barrières de très faibles épaisseurs qui, sous l'effet d'une force motrice, laissent passer sélectivement un ou plusieurs types de composés. L'utilisation de membranes permsélectives à H_2 permet d'envisager la production continue de

H₂ purifié. Selon les caractéristiques et performances des membranes utilisées, ce type de procédé de séparation peut présenter les avantages suivants :

- une forte sélectivité pour l'hydrogène et donc une haute pureté ;
- un flux élevé ;
- un faible coût ;
- une haute stabilité mécanique et chimique ;
- un fonctionnement en continu.

Partant de ce constat, de plus en plus de travaux s'intéressent aux procédés membranaires dans le cadre de l'amélioration du procédé de vaporeformage. Ces études s'intéressent principalement au remplacement partiel du réacteur de WGS (Borgognoni, et al., 2011) (Gallucci, et al., 2004) (Abdollahi, et al., 2012), par l'intégration d'un module membranaire à différentes étapes du procédé de vaporeformage (Carrara, et al., 2011), ou encore au développement d'un reformeur membranaire directement associé à un catalyseur qui extrait H₂ au fur et à mesure de sa production (Figure 7).

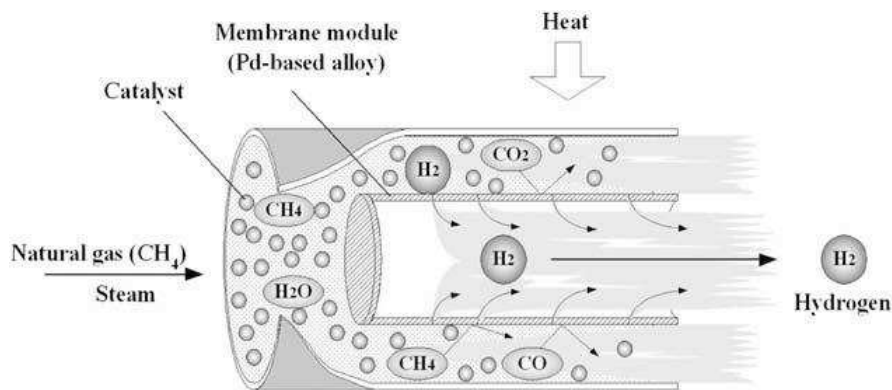


Figure 7 : Principe de fonctionnement d'un reformeur membranaire (Shirasaki, et al., 2009).

Le chapitre suivant, relatif aux mécanismes de séparation et de transport de gaz dans les membranes, permet de définir les notions de perméance et de sélectivité, et décrit les principaux types de membranes envisageables pour purifier l'hydrogène.

Chapitre 1.2 : Mécanismes de séparation et de transport de gaz dans les membranes

1.2.1 Notions de perméance et de sélectivité

Les deux principaux paramètres gouvernant les performances des membranes de séparation de gaz sont la perméance et la sélectivité (Oyama, et al., 2011).

La perméance (Π_A) d'un gaz A à travers la membrane, correspond au flux molaire (F_A) normalisé par la différence de pressions s'appliquant en aval ($P_{A,aval}$) et en amont ($P_{A,amont}$) de la membrane. La perméance Π_A s'exprime en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ (Équation 11).

Équation 11
$$\Pi_A = F_A / (P_{A,amont} - P_{A,aval})$$

Si l'on connaît l'épaisseur de la membrane, on peut déduire la perméabilité du matériau à partir de la perméance multipliée par l'épaisseur. Elle se note Pe_A et s'exprime en $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Dans le cas de deux gaz purs A et B, la sélectivité de la membrane pour le gaz A par rapport au gaz B s'exprime comme le rapport des perméances (ou perméabilités) des deux gaz purs. Cette sélectivité idéale, ou permsélectivité, se note $\alpha^*_{(A/B)}$ (Équation 12).

Équation 12
$$\alpha^*_{(A/B)} = \Pi_A / \Pi_B$$

Dans le cas d'un mélange de gaz, la sélectivité de la membrane envers un gaz A par rapport au gaz B est le rapport des fractions molaires des deux gaz (X_A et X_B) en aval et en amont de la membrane. Cette sélectivité en mélange correspond au facteur de séparation (Équation 13).

Équation 13
$$\alpha_{(A/B)} = \frac{(X_A/X_B)_{aval}}{(X_A/X_B)_{amont}}$$

1.2.2 Types de membranes utilisables pour la séparation de gaz

Les membranes sont des barrières physiques qui laissent passer préférentiellement un ou plusieurs composés sous l'effet d'une force motrice. Les normes IUPAC (IUPAC, 1976), permettent de classer les membranes en fonction de leur nature (dense ou poreuse) et de la dimension des pores (micropores, mésopores et macropores). Le Tableau 2 définit les tailles de pores associés aux différentes classes ainsi que les applications associées.

Tableau 2 : Classification des membranes en accord avec les normes de l'IUPAC sur la terminologie des tailles de pores, et exemples d'application.

Terminologie	Membranes macroporeuses	Membranes mésoporeuses	Membranes microporeuses*	Membranes denses
Taille de pores w_p (nm)	$w_p > 50$	$50 \geq w_p \geq 2$	$2 > w_p$	/
Applications types	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration Séparation de gaz	Séparation de gaz, Pervaporation, Osmose inverse

* Avec $2 \text{ nm} \geq w_p \geq 0,7 \text{ nm}$: supermicropores et $0,7 \text{ nm} > w_p$: ultramicropores.

Les membranes de choix pour les applications de séparation de gaz et de vapeurs sont généralement les membranes ultramicroporeuses et les membranes denses.

Les membranes denses ont une forte sélectivité pour certains gaz ; mais leur perméabilité est souvent faible. La spécificité des membranes denses est qu'elles peuvent séparer deux espèces de tailles similaires si leurs solubilités respectives au sein de la membrane diffèrent de manière significative. On distingue les membranes polymères fonctionnant pour plusieurs types de gaz, des membranes métalliques et céramiques qui ne fonctionnent que pour H_2 et O_2 .

Les membranes poreuses (dont en particulier les membranes microporeuses) présentent le plus souvent une distribution aléatoire de pores inter-connectés. La séparation est majoritairement fonction des propriétés physiques de la membrane telles que la taille moyenne des pores, la distribution des tailles de pores et la tortuosité du réseau. Généralement, ces membranes séparent les espèces par tamisage moléculaire, différence d'adsorption ou différence de diffusivité. Ces membranes présentent l'avantage d'avoir une perméance élevée, des performances (perméance et sélectivités) adaptées à des applications industrielles, une bonne résistance mécanique.

La plupart des membranes de séparation de gaz ont une structure asymétrique correspondant à l'assemblage de plusieurs couches, a minima deux. La couche sélective dense ou microporeuse, suffisamment mince pour ne pas altérer la perméance, est généralement déposée sur un support méso- ou macro-poreux assurant la résistance mécanique de l'ensemble.

Les propriétés de perméance et sélectivité diffèrent suivant le type de matériau membranaire considéré et sa microstructure. Les différents mécanismes de transport et de séparation de gaz sont présentés ci-après. (Pandey, et al., 2001)

1.2.3 Mécanismes de transport et de séparation de gaz

On peut classifier les mécanismes de transport et de séparation gaz (Uhlhorn, et al., 1992) (Uhlhorn, et al., 1992) en deux grandes familles selon que les membranes considérées sont denses ou poreuses.

a. Mécanismes de transport de gaz dans les membranes denses

Le phénomène de transport de gaz caractéristique des membranes denses est le mécanisme de solution-diffusion. Selon les travaux de Graham sur les polymères denses (Graham, 1866), il est admis que ce mécanisme se fait en trois étapes :

- adsorption et absorption des espèces à l'interface amont de la membrane ;
- diffusion des espèces dans la membrane ;
- désorption des espèces à l'interface aval de la membrane.

La diffusion des espèces au sein d'une membrane dense polymère est due au mouvement des chaînes du réseau par effet thermique. Ce mouvement permet aux espèces de se déplacer par sauts transitoires au sein de la matrice (Koros, et al., 1989). Les sauts sont aléatoires dans la membrane ; cependant la force motrice appliquée à la membrane (souvent un gradient de concentration ou de pression) régit le flux de matière entre l'amont à l'aval. Ce type de mécanisme s'applique aux membranes denses de type polymère. Ces membranes fonctionnent à faible température ($< 250^{\circ}\text{C}$).

Dans les membranes denses de type métallique, le mécanisme de transport fait apparaître deux étapes supplémentaires : la dissociation des espèces gazeuses avant diffusion et leur recombinaison après diffusion. Il est représenté sur la Figure 8. C'est le cas pour H_2 qui est dissocié en 2 atomes de H qui diffusent dans le métal. Enfin ces atomes de H diffusent sur la surface externe de la membrane et se réassocient, puis H_2 désorbe. On notera que ces membranes métalliques, généralement à base de palladium, ne permettent de transporter que l'hydrogène (ou plus rarement l'oxygène pour les membranes à base d'argent). La température de fonctionnement est typiquement située dans la gamme 300 et 600°C .

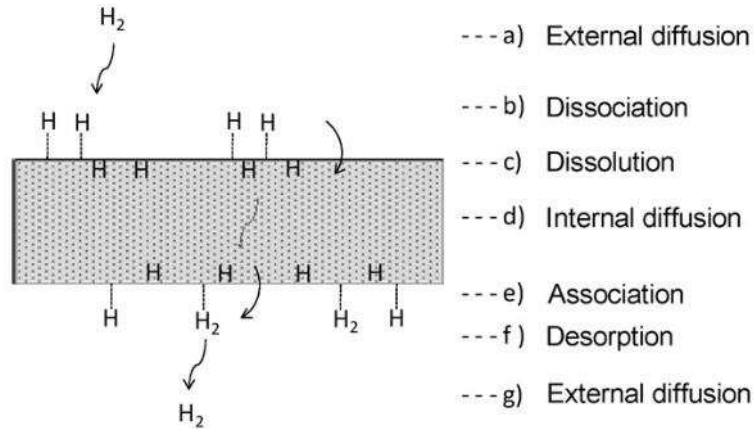


Figure 8 : Différentes étapes impliquées dans le mécanisme de transport de l'hydrogène à travers une membrane métallique dense (Yun, et al., 2011).

Dans les membranes denses de type céramique conductrice ionique, les étapes supplémentaires de dissociation et recombinaison sont remplacées par une réduction et une oxydation des espèces, qui sont des ions d'oxygène ou des protons (Sun, et al., 2004). La Figure 9 schématise ce type de mécanisme pour le transport de H_2 à travers une membrane conductrice mixte ionique-électronique. En appliquant un gradient de concentration de part et d'autre de la membrane (par exemple par un pompage en aval), l'hydrogène en amont s'oxyde en H^+ , diffuse puis est réduit en H_2 en aval (Norby, et al., 2006). Ces membranes peuvent fonctionner jusqu'à $800^\circ C$.

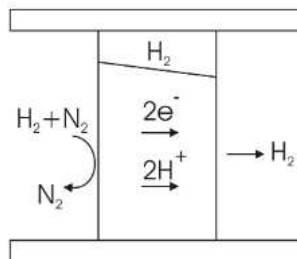


Figure 9 : Représentation schématique du mécanisme de transport de l'hydrogène à travers une membrane conductrice mixte ionique-électronique (Norby, et al., 2006).

b. Mécanismes de transport de gaz dans les membranes poreuses

Plusieurs types de mécanismes de transport de gaz existent pour les membranes poreuses (Figure 10). On distingue la diffusion en volume, le flux visqueux (ou diffusion de Poiseuille), la diffusion de Knudsen, la diffusion de surface, la condensation capillaire et la diffusion microporeuse (ou diffusion configurationnelle). La compétition entre un ou plusieurs de ces mécanismes au sein d'une membrane dépend essentiellement de la taille des molécules du gaz considéré (diamètre cinétique), des caractéristiques de la membrane (taille et distribution des tailles des pores, de la forme, tortuosité, rugosité et chimie de surface...) et des paramètres opérationnels appliqués à la membrane (pression, température). Par exemple,

dans les membranes macroporeuses, on peut négliger la diffusion en volume si une pression est appliquée. De la même manière, la contribution de la diffusion de surface et de la condensation capillaire sont considérées comme nulles dans une membrane mésoporeuse chauffée au-delà de 300°C car l'adsorption est quasi-inexistante.

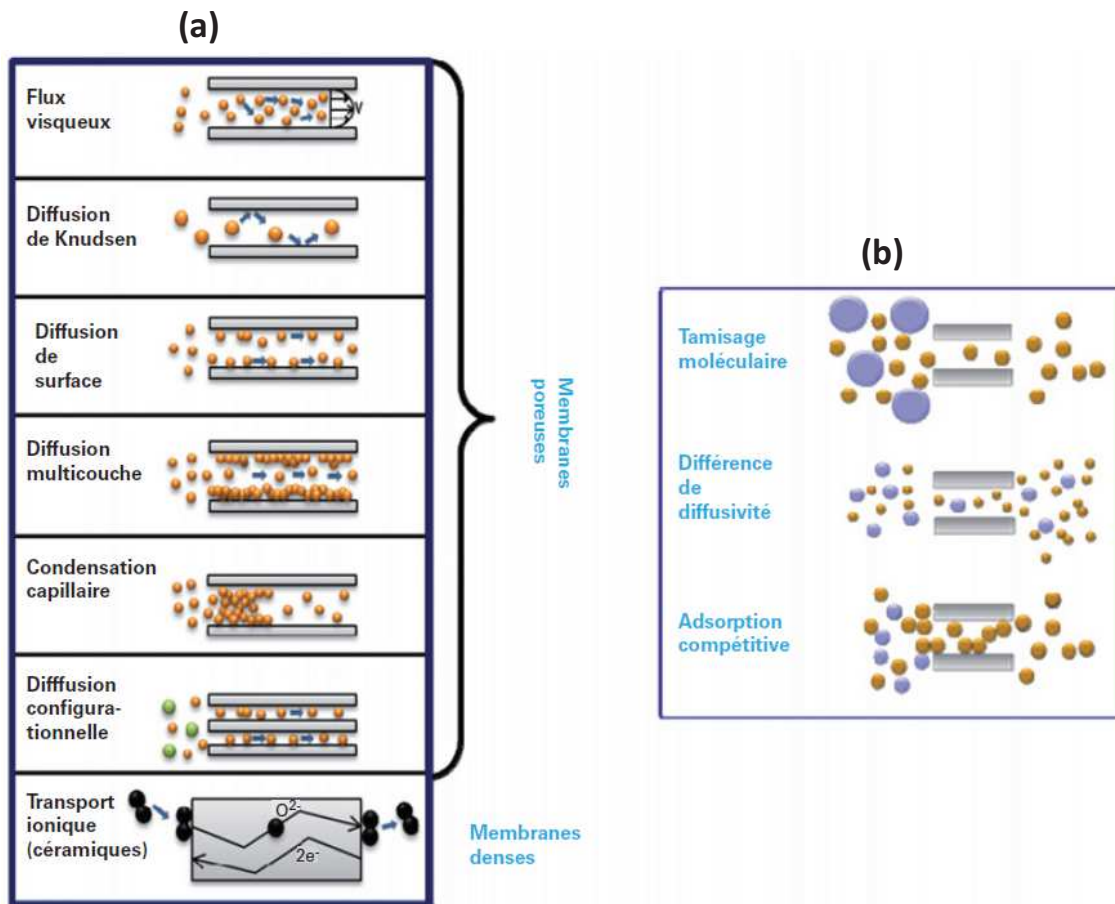


Figure 10 : (a) Mécanismes de transport de gaz et de vapeurs pouvant intervenir dans les membranes céramiques poreuses et denses, (b) mécanismes de séparation pouvant intervenir dans les membranes microporeuses (Ayrat, et al., 2014).

Flux visqueux

Le flux visqueux apparaît lorsque la probabilité de collisions molécule-molécule est plus élevée que la probabilité de collisions molécule-parois. Ceci dépend du nombre de Knudsen, noté K_n (Knudsen, 1950), qui est le ratio entre le libre parcours moyen (λ) de la molécule de gaz et la taille moyenne du pore. Lorsque K_n est très petit devant 1, le flux de gaz à travers le réseau de pores, dû au gradient de pression, est influencé par la taille des pores et la viscosité du gaz η qui dépend de la température. Dans ce cas, le flux à travers la membrane est défini par la 1^{ère} loi de Fick (Daiguji, 2014) :

Équation 14

$$J_v = -D \cdot \frac{dC}{dz}$$

où J_v est le flux du gaz, D est le coefficient de diffusion dans les pores et z est l'épaisseur de la couche.

Dans le cas de pores de faible taille, d'un flux laminaire et d'une vitesse du gaz nulle proche des parois, le flux moléculaire est donné par une loi de type Hagen-Poiseuille. En tenant compte de la loi des gaz parfaits, on obtient :

Équation 15

$$J_v = -\frac{r^2 \cdot P}{8\eta \cdot R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dz}$$

où r est le rayon moyen des pores, P est la pression appliquée à la membrane, η est la viscosité du gaz, R est la constante des gaz parfaits et T est la température de la membrane.

Dans un milieu poreux, on tient compte de la porosité ε et de la tortuosité τ de la membrane. Le flux du gaz s'écrit alors :

Équation 16

$$J_v = -\frac{r^2 \cdot P \cdot \varepsilon}{8\eta \cdot R \cdot T \cdot \tau} \cdot \frac{dP}{dz}$$

En intégrant cette équation sur toute l'épaisseur L de la membrane et en admettant un état stationnaire où le flux sortant est égal au flux entrant (i.e. PdP/dz constant), on obtient la perméance associée au flux visqueux Π_v :

Équation 17

$$\Pi_v = -\frac{J_v}{\Delta P} = \frac{r^2 \cdot \varepsilon}{8\eta \cdot R \cdot T \cdot \tau \cdot L} \cdot P_m$$

où P_m est la pression moyenne entre l'aval et l'amont de la membrane (de Lange, et al., 1995). Ainsi si on a une contribution du flux visqueux, la perméance de la membrane est directement proportionnelle à la pression moyenne appliquée.

Diffusion de Knudsen

Lorsque l'on réduit la taille des pores au sein d'une membrane, le nombre de collisions molécule-paroi devient très supérieur au nombre de collisions molécule-molécule et $Kn \gg 1$. En prenant les mêmes hypothèses que pour un flux visqueux, le flux de Knudsen, J_k , peut être décrit par l'équation de Knudsen (Reinecke, et al., 2002).

Équation 18

$$J_k = -\frac{2}{3} \tilde{v} \cdot r \cdot \frac{dC}{dz} \text{ avec la vitesse moyenne du gaz } \tilde{v} = \sqrt{\frac{8RT}{M \cdot \pi}}$$

et M est la masse molaire de la molécule de gaz.

En tenant compte de la loi des gaz parfaits, de la porosité ε et de la tortuosité τ de la membrane poreuse, mais aussi de la rugosité des parois des pores (qui génère un effet de diffusion, traduit par le paramètre Θ_k (coefficient de « dureté » de parois)), on obtient :

Équation 19
$$J_k = -\frac{2.r.\varepsilon}{3.\tau.\Theta_k} \sqrt{\frac{8}{M.\pi.R.T}} \frac{dP}{dz}$$

En intégrant l'équation sur toute l'épaisseur L de la membrane, on obtient la perméance Π_k :

Équation 20
$$\Pi_k = -\frac{J_v}{\Delta P} = \frac{2.r.\varepsilon}{3.\tau.\Theta_k.L} \sqrt{\frac{8}{\pi.R.T.M}}$$

Pour un flux de type Knudsen, la perméance est proportionnelle à $M^{-0,5}$ et $T^{-0,5}$. A partir de cette équation, on remarque que la sélectivité idéale entre deux gaz obéissant à ce type de mécanisme de transport, correspond à la racine carrée du rapport inverse de leurs masses molaires.

Flux de transition (Bhave, 1991)

Lorsque $K_n \sim 1$, on se trouve dans un régime de transition dans lequel coexistent les deux types de mécanismes, diffusion Knudsen et flux visqueux. Dans ce cas, on admet que la perméance Π s'écrit comme la somme de Π_{visqueux} et de Π_{Knudsen} (Uhlhorn, et al., 1989).

Diffusion de surface

En parallèle à la diffusion de Knudsen, les molécules de gaz peuvent interagir avec la surface de la membrane de différentes manières. Dans certaines conditions de température et de pression et pour une surface de nature définie, elles peuvent être adsorbées ou migrer sur cette dernière. On a dans ce cas un mécanisme de diffusion de surface, qui peut s'avérer d'autant plus important que la température est basse.

Différents modèles ont été développés dans la littérature pour décrire ce mécanisme de transport. On peut citer par exemple le modèle hydrodynamique ou le modèle « hopping » (Pagès, 2001). On ne parlera ici que du modèle le plus répandu le « random walk model », qui est basé sur la loi de Fick bidimensionnelle. En intégrant la porosité ε et la tortuosité τ de la membrane poreuse, on écrit le flux gazeux J_s ainsi :

Équation 21
$$J_s = -D_s \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{dC_s}{dz}$$

avec D_s , le coefficient de diffusion de surface, et C_s , la concentration de surface. En intégrant cette équation sur toute l'épaisseur L de la membrane, on obtient la perméance Π_s :

Équation 22
$$\Pi_s = -\frac{J_s}{\Delta P} = -D_s \cdot \frac{\varepsilon}{\tau \cdot L} \frac{\Delta C_s}{\Delta P}$$

On note que la diffusion de surface est dépendante de la température (au travers de D_s), de la pression (ΔP) et de la porosité de la membrane (au travers de C_s).

Diffusion microporeuse ou configurationnelle (de Lange, et al., 1995)

Le transport de gaz dans une membrane microporeuse est complexe et doit prendre en compte de nombreux phénomènes. Dans la littérature, il n'existe pas de description unanime de la perméance de gaz, dans ce type de membrane, qui prend en compte l'ensemble de ces phénomènes. Dans ce manuscrit, la diffusion microporeuse ou configurationnelle est choisie pour décrire le transport de gaz. Elle est applicable lorsque la taille des pores de la membrane est proche du diamètre cinétique (d_k) de la molécule de gaz (Tableau 3).

Tableau 3 : Diamètres cinétiques de quelques gaz (Breck, 1974).

Gaz	Diamètre cinétique d_k (Å)	Gaz	Diamètre cinétique d_k (Å)	Gaz	Diamètre cinétique d_k (Å)
He	2,60	CO ₂	3,30	CO	3,76
H ₂ O	2,65	O ₂	3,46	CH ₄	3,80
H ₂	2,89	N ₂	3,64	C ₃ H ₈	4,30

L'expression de la perméance s'apparente à celle d'une diffusion de type Knudsen (Équation 20). Cependant la transition des molécules de gaz entre les sites d'adsorption de la membrane implique le franchissement d'une barrière énergétique. Il est donc nécessaire d'ajouter un facteur relatif à l'énergie d'activation E_a . La perméance Π_m , correspondant à un mécanisme de diffusion microporeuse, est donc définie par une loi d'Arrhenius selon l'Équation 23. Cette équation ne prend pas en compte la diffusion de surface car, lors de ces travaux, la température des membranes étant supérieure à 150°C, l'énergie cinétique des molécules gazeuses est élevée. Par conséquent, l'adsorption sur les parois est négligeable.

Équation 23
$$\Pi_m = \frac{2 \cdot r \cdot \varepsilon}{3 \cdot \tau \cdot \Theta_m \cdot L} \sqrt{\frac{8}{\pi \cdot R \cdot T \cdot M}} \cdot e^{-E_a/kT}$$

La perméance est exponentiellement proportionnelle à la température ; le transport des molécules de gaz est donc thermiquement activé.

Chapitre 1.3 : Etat de l'art des membranes de séparation d'hydrogène et leur limitations

Pour la séparation d'hydrogène, on peut référencer principalement six familles de membranes : les membranes polymères, les membranes hybrides (dont les MOF), les membranes métalliques, les membranes à base de carbone poreux, les membranes céramiques denses (conductrices de protons), et les membranes céramiques à base de silicium (oxydes ou non oxydes, amorphes ou cristallisés). Ces 6 familles présentent des natures chimiques et des textures poreuses différentes, et donc des mécanismes de transport et des performances de séparation (perméance et sélectivité) différents. Ce chapitre détaille les différents types de membranes, leurs performances mais aussi leurs avantages et inconvénients.

1.3.1 Membranes polymères

Les polymères utilisés comme membranes pour la séparation gazeuse sont généralement amorphes, denses et sans défaut. Ils sont de faible épaisseur (quelques dizaines à quelques centaines de microns) pour assurer de forts flux de gaz. Il y a deux types de membranes polymères : les membranes permselectives à l'hydrogène et les membranes à sélectivité inversée. Les principes de fonctionnement de ces deux types de membranes sont représentés sur la Figure 11 (Lau, et al., 2013).

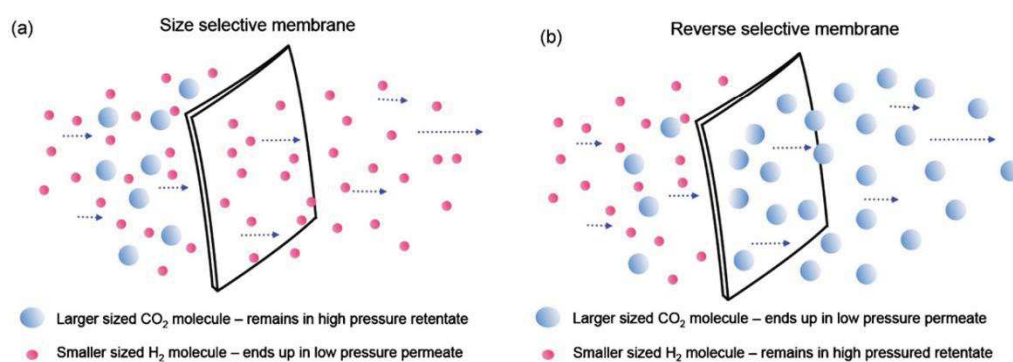


Figure 11 : Schémas du fonctionnement des 2 types de membranes polymères ; (a) sélectivité par taille, (b) sélectivité inversée (Lau, et al., 2013).

Les membranes permselectives à l'hydrogène sont souvent des polymères vitreux. Ils fonctionnent selon le mécanisme de dissolution-diffusion décrit précédemment. Le H₂, de par sa petite taille, diffuse beaucoup plus facilement que les molécules de type CO_x ou hydrocarbures dans les réseaux fermés. Ainsi il peut être facilement séparé d'un mélange gazeux. On peut citer dans cette catégorie de membranes les polysulfones et les polyimides (Gandia, et al., 2013). On peut également citer les travaux de Hosseini et al. (Hosseini, et al., 2008), qui associent deux polymères, le polyimide Matrimid et le polybenzimidazole (PBI),

pour réaliser une membrane de purification de H₂ à basse température pour application en pile à combustible PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) (Tableau 4).

Tableau 4 : Performances types de membranes polymères à sélectivité de taille pour la perméation de l'hydrogène.

Membrane	T _{mesure} (°C)	Π _{H₂} (Barrer)	α*(H ₂ /CO ₂)	Références
Matrimid/PBI*	35	3,6	26	(Hosseini, et al., 2008)
PIM* (après UV)	35	452	7,3	(Li, et al., 2012)

*PBI : polybenzimidazole ; PIM : polymère avec microporosité intrinsèque.

Les membranes à sélectivité inversée sont des polymères caoutchouteux ou vitreux. Ils fonctionnent selon le principe de sorption concurrentielle des gaz. On peut citer dans cette catégorie de membranes les polymères avec des microporosités intrinsèques (PIM) dans le cas des polymères vitreux et les polyéthers ou les poly(éthylène oxyde) dans le cas des caoutchouteux. Les performances de ces membranes polymères (Lau, et al., 2013) sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Performances types de membranes polymères à sélectivité inversée pour la rétention de l'hydrogène.

Membrane	T _{mesure} (°C)	Π _{CO₂} (Barrer)	α*(CO ₂ /H ₂)	Références
PIM-PI*	30	1100	2,1	(Ghanem, et al., 2008)
DNPIM*-33 (copolymère)	25	4650	2	(Du, et al., 2009)
PIM	30	4030	2,1	(Song, et al., 2008)
PTT-b-PEO*	30	114	11,3	(Yave, et al., 2010)

* PI : polyimides ; DNPIM : PIM basé sur du dinaphtyle ; PTT-b-PEO : poly(téréphtalate de triméthylène)-bloc-poly(oxyde d'éthylène).

Le principal avantage des membranes polymères repose sur l'association de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût. Cependant leur résistance thermique est limitée (< 250°C) et elles présentent des problèmes d'empoisonnement en milieu corrosif (principalement par HCL, SO_x, CO), ce qui compromet leur intégration dans les systèmes de vaporeformage.

1.3.2 Membranes métalliques denses (Gallucci, et al., 2013)

Les membranes métalliques sont généralement utilisées pour la production d'hydrogène de grande pureté entre 300°C et 600°C. Le mécanisme de transport de l'hydrogène au sein de ces membranes est un mécanisme de solution-diffusion complété d'étapes de dissociation-recombinaison comme décrit précédemment. Ce type de mécanisme ne laisse passer que H₂. En admettant que la couche de métal soit sans défaut et d'une faible épaisseur, on peut obtenir du H₂ pur à 99,999% avec une perméance acceptable pour une application industrielle. (Song, et al., 2013)

Il y a deux catégories de membranes métalliques denses : celles à base de palladium et ses alliages ; et celles à base de métaux réfractaires (vanadium, niobium, et tantale) (Gallucci, et al., 2013). Les premières membranes à base de palladium ont été développées (Holleck, 1970) pour leur excellente sélectivité pour le transport de H₂. En effet ces membranes denses sans défaut sont théoriquement sélectives à 100% pour H₂.

Le plus gros inconvénient des membranes à base de Pd pur est le phénomène de fragilisation à basse température (< 300°C) et pour une pression inférieure à 2 MPa, par nucléation de la phase β et transformation en une phase α . Suite à la création de contraintes de réseau, le Pd pur devient friable après plusieurs transitions β / α . Le second problème est l'empoisonnement par les sulfures, l'eau, ou les composés de type CO_x. Le dernier problème est son prix relativement élevé et surtout l'épuisement prévisible de la ressource. L'association du Pd à différents composés métalliques comme Ag, Cu, Fe, Ni, Pt, Y ou encore Au permet de résoudre certains problèmes de stabilité. D'après (Hatlevik, et al., 2010), il est possible avec un alliage Pd-Au d'obtenir une sélectivité H₂/N₂ quasi-infinie avec une perméance de l'ordre de 10⁻⁴ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ à 400°C. Les performances types des membranes métalliques denses à base de Pd sont rassemblées dans le Tableau 6.

Les métaux réfractaires présentent le double avantage d'avoir une perméance supérieure et un coût plus faible que ceux des membranes à base de Pd. Cependant, ces métaux sont trop fragiles pour être utilisables à l'état pur. L'utilisation d'alliages est donc nécessaire. De plus, ils possèdent de mauvaises propriétés de surface particulièrement vis-à-vis du risque d'oxydation. La formation d'une couche d'oxyde peut réduire le transport de l'hydrogène et il est de ce fait préférable de déposer une couche de métal barrière réduisant les effets de l'oxydation (Peters, et al., 2011) (Dolan, 2010) (Phair, et al., 2006).

Tableau 6 : Performances types de membranes métalliques denses à base de Pd pour la perméation de l'hydrogène.

Membrane / Support	Méthode de synthèse	T _{mesure} (°C)	Π_{H_2} [10^{-8} (mol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)]	$\alpha^*(H_2/N_2)$	Références
Pd/Al₂O₃	Remplissage de pores	300	170	>1000	(Pacheco Tanaka, et al., 2006)
Pd/YSZ*/Al₂O₃	Remplissage de pores	500	210	350	(Pacheco Tanaka, et al., 2008)
Pd-Au/YSZ	ELP (« Electroless plating »)	400	1300	82000	(Hatlevik, et al., 2010)
Pd-Au/Al₂O₃	ELP (« Electroless plating »)	500	620	1400	(Shi, et al., 2011)
Pd/PSS*	MS (« Magnetron sputtering »)	400	1500	2900	(Peters, et al., 2011)

* YSZ : zircone yttrée ; PSS : acier inoxydable poreux.

1.3.3 Membranes à base de carbone poreux

Les membranes à base de carbone poreux (Carbone Molecular Sieves - CMS) présentent d'excellentes sélectivités et perméances pour H₂, en plus de leurs bonnes résistances thermique (sous atmosphère inerte) et chimique. Ces membranes sont préparées par conversion de composés organiques (polyimide, polyacrylonitrile, cellulose,...) en carbone pur par traitement à haute température sous atmosphère inerte (carbonisation). Deux mécanismes de séparation de gaz peuvent entrer en jeu dans une membrane de type carbone : le tamisage moléculaire et la diffusion en surface. Les travaux de (Grainger, et al., 2007) relatent une sélectivité idéale H₂/N₂ de 740 à 90°C pour une membrane CMS dérivée de la cellulose. D'autres performances sont référencées dans le Tableau 7. (Gallucci, et al., 2013) (Ockwig, et al., 2007)

Tableau 7 : Performances types de membranes à base de carbone pour la perméation de l'hydrogène.

Précurseurs	T _{mesure} (°C)	Π_{H_2} [10^{-8} (mol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)]	$\alpha^*(H_2/N_2)$	Références
Résine de resorcinol-formaldéhyde	140	5,4	586	(Rodrigues, et al., 2014)
Polyimide	35	0,7	128	(Ma, et al., 2013)

Les inconvénients des membranes CMS sont liés à leur fragilité mécanique, à leur coût de fabrication et surtout à leur grande sensibilité à l'oxydation.

1.3.4 Membranes céramiques conductrices de protons

Il y a deux classes de membranes céramiques denses conductrices protoniques : les céramiques pures et les composites céramique-métal (cermet).

Les céramiques denses classiquement utilisées pour la séparation de l'hydrogène sont généralement des pérovskites dopées comme SrCeO_{3-δ}; mais des structures non-pérovskites sont aussi étudiées comme Tb₂O₃. Le mécanisme de transport protonique au sein de la membrane s'opère pour des températures avoisinant les 800°C. La première étape est la dissociation de H₂ en H⁺. Ensuite, les H⁺ forment avec les atomes d'oxygène présents dans la structure de la membrane, des groupements hydroxyles. H⁺ migre au sein de la membrane en passant de site en site (mécanisme de Grotthuss). Il est nécessaire que le matériau possède de bonnes propriétés de conduction électronique et protonique pour avoir un flux élevé en H₂. (Iwahara, et al., 2004)

Comme leur nom l'indique, les composites cermets sont une association entre un métal et une céramique. L'association d'un conducteur protonique pur avec un conducteur électronique permet de générer un flux important de H₂. A titre d'exemple le métal Pd a été associé à de la zircone yttrée (YSZ) (Phair, et al., 2006).

Avec ces deux types de membranes denses, il est possible d'obtenir des sélectivités infinies tout en gardant une bonne perméance à H₂ (typiquement de l'ordre de 10⁻⁷ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹). L'équipe de Matsumoto (Matsumoto, et al., 2006) a obtenu des perméances de l'ordre de 2.10⁻⁷ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ à 800°C avec des membranes pérovskites. Malgré ces bonnes performances, la sensibilité de ces matériaux au CO₂ (carbonatation) est un problème conséquent qui limite leur développement.

1.3.5 Membranes hybrides : cas des MOFs

Depuis une quinzaine d'années, l'intérêt pour les matériaux hybrides de type Metal Organic Frameworks (MOFs) n'a cessé de croître. L'assemblage de ligands organiques (e.g. carboxylates aromatiques) avec des ions métalliques permet d'obtenir des matériaux poreux à fort pouvoir absorbant et présentant une grande surface spécifique équivalente. Ces caractéristiques font de ces composés des candidats idéaux pour la séparation de gaz par sorption ou par procédés membranaires. (Qiu, et al., 2014)

Par exemple, les membranes Ni-MOF-74 supportées sur des supports poreux d'alumine- α développés par l'équipe de D.-J. Lee (Lee, et al., 2012) ont une perméance en H_2 de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et une sélectivité idéale H_2/CO_2 de 9 à température ambiante. Par ailleurs, la perméance à H_2 des membranes ZIF-90 (Zeolitic Imidazolate Framework) développées par A. Huang et J. Caro (Huang, et al., 2011) atteint $2,11. 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et des facteurs de séparation de 12 et 15 pour H_2/CO_2 et H_2/CH_4 , respectivement à 225°C .

1.3.6 Membranes à base de silicium

Les membranes à base de silicium peuvent être classées en trois familles : les membranes zéolithes, les membranes à base de silice amorphe et les membranes non-oxydes.

Les zéolithes sont des cristaux composés d'un squelette microporeux d'aluminosilicate avec un réseau poreux uniforme (Figure 12) et une taille de pores bien définie (3-10 Å). Les principaux mécanismes de transport dans ces matériaux sont la diffusion de surface et la diffusion microporeuse (ou configurationnelle). La séparation s'opère généralement par des effets de tamisage moléculaire, d'adsorption compétitive et des différences de vitesse de diffusion. On peut attendre avec ce type de membranes des perméances à H_2 de l'ordre de $10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ avec des facteurs de séparation H_2/CO_2 de l'ordre de 25 à 500°C pour des membranes MFI (Wang, et al., 2014) ou SAPO-34 (Kishore Das, et al., 2013).

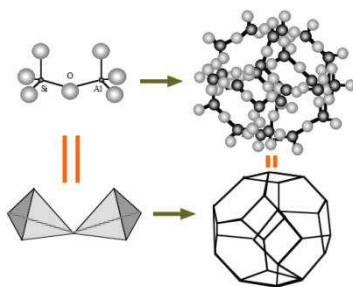


Figure 12 : Schéma de la structure d'une zéolithe SOD composée de tétraèdre de SiO_4 et AlO_4 (Alshebbani, 2008).

Les membranes à base de silice (fonctionnalisée ou non) présentent un grand potentiel pour la purification de H₂ car il est facile de contrôler la formation de l'ultra- ou super-microporosité avec ce type de matériau. Les membranes à base de silice peuvent être réalisées par la méthode sol-gel ou par CVD (Chemical Vapor Deposition). Chacune de ces méthodes a ses avantages et inconvénients :

- La méthode sol-gel est simple à mettre en œuvre et peu coûteuse, mais nécessite de travailler en salle blanche pour une meilleure reproductibilité. Les membranes présentent des perméances à H₂ élevées mais moins sélectives. Dans l'étude de de Vos et al. (M. de Vos, et al., 1998), la perméance de H₂ est de $2.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ avec une permselectivité $\alpha^* \text{H}_2/\text{N}_2$ de 64 à 300°C.
- La méthode CVD est plus difficile à mettre en place et relativement onéreuse. Cependant, les membranes obtenues présentent de très bonnes sélectivités à H₂ avec des perméances raisonnables. Par exemple, Nomura et al. (Nomura, et al., 2005) obtiennent des perméances à H₂ de l'ordre de $15.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour des sélectivités dépassant 1000 à 600°C.

Quelques valeurs types de perméances et de sélectivités de membranes à base de silice sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Performances typiques de membranes à base de silice pour la perméation de l'hydrogène.

Types de membranes	T _{mesure} (°C)	$\Pi_{\text{H}_2} [10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}]$	Sélectivité (H ₂ /N ₂)	Stabilité	Références
CVD TEOS*	600	1-10	1000	15h sous 7% de vapeur d'eau	(Yan, et al., 1994)
CVD TEOS	500	15	< 1000	21h sous des conditions SMR*	(Nomura, et al., 2005)
Sol-gel TEOS	200	200	64	-	(M. de Vos, et al., 1998)
Sol-gel TEOS/Pd	500	50	260	Relativement stable sous vapeur	(Kanezashi, et al., 2013)

*TEOS : Tétraéthyl Orthosilicate ; SMR : Steam Reforming Methane

Malgré leurs bonnes permselectivité à H₂ et leur bonne stabilité thermique et chimique, ces membranes siliciées ont une mauvaise stabilité hydrothermale. En effet, l'eau peut réagir avec les sites hydrophiles de la silice, ce qui génère une instabilité microstructurale

et chimique. La restructuration/densification de la couche entraîne une perte des performances membranaires (Lu, et al., 2007).

Afin de pallier cette instabilité hydrothermale, on peut associer la silice à de l'alumine, de la zircone ou d'autres composés permettant d'augmenter la stabilité thermique des couches et de limiter la réactivité (hydrophilie) de surface. L'autre solution vise à synthétiser des composés non-oxydes de type oxycarbure ou carbure de silicium par exemple. Deux méthodes sont utilisées pour synthétiser ce type de matériaux, le dépôt/infiltration chimique en phase vapeur (CVD/CVI) et la pyrolyse de polymères pré-céramiques (PDC). L'une des premières études sur une membrane microporeuse de type SiC a été réalisée par Cioraa *et al.* (Cioraa, et al., 2004). A partir de la CVD du 1,3-disilabutane et du tri-isopropylsilane, cette équipe a réalisé une membrane avec une perméance à He de l'ordre de $10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et une sélectivité idéale He/N₂ égale à 100 à 500°C. Cette membrane semble stable à des pressions de vapeur d'eau de 1 à 3 bars à 400°C pendant 25 heures. Cependant, les nombreuses étapes de fabrication et les hautes températures de traitement en font une membrane coûteuse. D'autres équipes (Suda, et al., 2006) ont synthétisé des membranes SiC par *dip-coating* d'un mélange de polycarbosilane (PCS) et de polystyrène. Ils obtiennent des permselectivités H₂/N₂ de l'ordre de 200 avec une perméance à H₂ de $2.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Cependant, aucun test de stabilité hydrothermale n'est rapporté.

1.3.7 Bilan des membranes connues pour séparer H₂

Dans cette partie, nous avons pu voir les différents types de membranes utilisés pour la purification de H₂. Un résumé de leurs principales caractéristiques est présenté dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Récapitulatif des différents types de membranes pour la purification de H₂.

Membrane	Dense	Microporeuse	Microporeuse	Dense	Poreuse	Dense
MATERIAU	Polymères	MOF (hybride)	-Base silicium oxyde ou non-oxydes -Zéolithes	Alliages de palladium ou métaux amorphes	Carbones Graphènes	Céramiques conductrices de protons
Echelle de température	< 250°C	< 300°C	< 600°C	300-600°C	500-900°C	600-800°C
Perméabilité à H ₂	+	++	++	+++	+++	+
Sélectivité à H ₂	+	++	++	+++	++	+++
Avantages	Peu coûteux	Grande surface spécifique	Stabilité à l'eau	Très bonnes performances	Bonnes performances	Sélectivité infinie
Inconvénients	Gonflement mécanique		Instabilité à H ₂ O	Transition de phase	Fragilité, oxydation	Instabilité à CO ₂
Empoisonnement	HCl, SO _x , CO ₂			H ₂ S, HCl, CO _x , SO _x	Adsorption d'espèces organiques	H ₂ S
Mécanismes de transport/séparation	Solution-Diffusion	Diffusion/Tamisage moléculaire	Diffusion/Tamisage moléculaire	Solution-Diffusion	Diffusion/Tamisage moléculaire	Dissociation-Diffusion

Chacune des familles de membranes évoquées pour la purification de H₂ a ses avantages et inconvénients ; cependant les membranes non-oxydes à base de silicium semblent constituer un bon compromis entre l'ensemble des propriétés requises pour l'application visée. En effet, en plus de leurs bonnes performances à haute température, elles affichent une bonne stabilité hydrothermale et une bonne résistance aux composés susceptibles d'empoisonner les autres membranes (CO_x, SO_x, H₂S, etc). Des méthodes autres que celles déjà présentées peuvent être utilisées pour synthétiser des membranes à base de silicium, comme la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). C'est cette méthode que nous avons sélectionnée dans ce travail de thèse car elle est utilisable à grande échelle, elle présente une grande versatilité et ne nécessite pas de solvant ni de précurseurs onéreux. Dans la suite, nous aborderons le principe de fonctionnement du procédé PECVD, ses paramètres opératoires, mais aussi les différents types de membranes pouvant être préparés par cette technique, dont en particulier celles permselectives à l'hydrogène.

Chapitre 1.4 : Le procédé PECVD pour la préparation de membranes de séparation de gaz

1.4.1 Principe du procédé PECVD

a. Définition du plasma

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé comportant différentes espèces telles que des atomes/molécules neutres, excités et/ou ionisés, des radicaux, des électrons et des photons. Malgré la présence de différentes espèces chargées, les charges négatives et positives se compensent et cette phase est électriquement neutre. Afin de créer ces différentes espèces dans un gaz, et donc de créer un plasma, il est nécessaire d'apporter une quantité d'énergie à un milieu gazeux. En laboratoire, cette énergie peut être amenée sous forme d'énergie électrique. Sous l'effet du champ électrique appliqué au gaz, les électrons libres du système peuvent être accélérés. Ces derniers entrent en collision avec les espèces présentes dans le gaz et provoquent l'extraction de nouveaux électrons mais aussi la création d'ions, d'espèces excités et de photons. Les réactions vont ensuite s'enchaîner entre les électrons, les espèces produites et les molécules restantes, et conduire à la formation d'un plasma permettant l'observation d'une décharge lumineuse (Konuma, 1992).

Les réactions dans la phase plasma sont variées (ionisation, dissociation, recombinaison, excitation, ...) et peuvent être classées en trois catégories :

- Les réactions primaires correspondent aux premières interactions entre électrons et molécules neutres composant la phase gazeuse. On peut citer :
 - L'ionisation $e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$
 - L'ionisation dissociative $e^- + AB \rightarrow A^+ + B + 2e^-$
 - L'excitation $e^- + AB \rightarrow AB^*$
 - L'attachement dissociatif $e^- + AB \rightarrow A^+ + B^- + e^-$

Ces réactions sont suivies par des réactions de désexcitation ou de dissociation.

- Les réactions secondaires correspondent à la recombinaison entre les électrons et les espèces instables créées lors des réactions primaires.
 - Recombinaisons électron-ions
$$e^- + AB^+ \rightarrow A^* + B$$
$$e^- + A^+ \rightarrow A^* + h\nu$$
 - Recombinaisons électron-molécule excitée
$$e^- + AB^* \rightarrow A^- + B$$
$$e^- + A^* \rightarrow A^-$$

- Les réactions entre particules lourdes

Le détail des réactions est donné dans la référence (Christophorou, et al., 2004).

Une fois l'ensemble des espèces créées, le système thermodynamique passe dans un état hors équilibre. C'est un système où électrons et espèces lourdes ne sont pas à la même température car de mobilités très différentes. Les électrons primaires très énergétiques ont une température très élevée ($T_e > 10000$ K) alors que les espèces neutres et ioniques conservent une température proche de l'ambiante (< 500 K) ; dans ce cas, le plasma est dit froid.

Deux paramètres électriques influencent le plasma :

- **La puissance.** Plus on augmente la puissance du champ excitateur, plus le phénomène de dissociation est important et donc plus le nombre d'espèces réactives est grand. Cette augmentation a pour conséquence d'accentuer le phénomène de dépôt ou de gravure.
- **La fréquence excitatrice.** La fréquence du courant appliqué agit fortement sur l'ionisation de la phase gazeuse. Si la fréquence est faible, l'énergie ionique est élevée et par conséquent le bombardement ionique est important. Dans cette configuration, c'est le phénomène de gravure, évoqué précédemment, qui est favorisé. A l'inverse, si la fréquence est élevée, le nombre d'électrons augmente, il y a donc plus de chocs électron-molécule, augmentant ainsi le nombre d'espèces réactives. On distingue trois types de fréquences :
 - Les basses-fréquences BF (< 450 kHz)
 - Les radio-fréquences RF (1 MHz - 0,5 GHz)
 - Les micro-ondes MO (~ 1 GHz et plus)

Les espèces réactives créées peuvent être utilisées pour de nombreuses applications. Nous verrons dans la prochaine partie comment le plasma interagit avec une surface et comment ces interactions sont mises à profit pour modifier une surface.

b. Interactions plasma-surface

Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreuses espèces composent le plasma, les plus abondantes étant les radicaux. Ces derniers, possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur leurs couches externes, sont très instables et donc très réactifs.

Les quatre principales réactions impliquant les radicaux du plasma en contact avec la surface d'un substrat quelconque sont :

- La gravure chimique qui correspond à une réaction entre une espèce du plasma et un atome de la surface du substrat pour créer une nouvelle espèce volatile. Cette réaction

intervient dans le nettoyage et le décapage de surfaces par plasma. Outre la gravure de diélectriques, l'un des exemples les plus connus est, en microélectronique, le décapage des résines photosensibles par un plasma d'oxygène (Szekeres, et al., 1981).

- Le greffage est un phénomène qui apparaît lorsqu'un site de la surface du substrat est activé par le plasma. Dans ce cas, il peut avoir fixation d'une espèce du plasma sur ce site (Wang, et al., 1993). Par ce phénomène, on peut par exemple greffer sur une surface de polyéthylène hydrophobe, un monomère acrylique qui rend la surface hydrophile.
- Dans le cas où le substrat est un polymère, le plasma peut conduire à des phénomènes de fonctionnalisation, de réticulation ou de dégradation qui correspondent à une réorganisation des liaisons chimiques de surface. Il permet de modifier les propriétés de surface. Par exemple, par réticulation d'un matériau à l'aide d'un plasma, on peut augmenter le coefficient de friction d'une surface (Hegemann, et al., 2003).
- Le dépôt consiste en la recombinaison et/ou l'adsorption de radicaux condensables du plasma sur la surface du substrat conduisant à la formation d'un film. Le procédé plasma est dans ce cas appelé PECVD pour « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ». C'est ce dernier type de phénomène qui nous intéresse dans ce travail pour le développement de couches minces pour la purification de H₂.

c. La PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

Un dépôt réalisé par PECVD met en jeu deux types de polymérisation appelés polymérisation plasma induite et polymérisation « classique » (Yasuda, 1981).

La polymérisation induite se rapproche de la polymérisation conventionnelle. Elle est activée par des espèces radicalaires ou des électrons créés dans le plasma. Ces espèces réagissent ensuite avec des groupements fonctionnels (double liaison ou cycle) de la surface d'un substrat et la réaction se propage pour former un film.

La polymérisation « classique » est la réaction entre différents radicaux créés dans le plasma, qui se combinent ensemble pour former le film. Le matériau obtenu est souvent amorphe et fortement réticulé.

Comme nous le verrons par la suite, les précurseurs utilisés dans ce travail de thèse n'étant pas insaturés, seule la polymérisation plasma « classique » est impliquée dans la formation des dépôts qui en découlent.

Le mécanisme de dépôt intègre 4 principales étapes (Figure 13). Une fois que l'énergie électrique (tension alternative) est appliquée, les électrons sont accélérés, le plasma est activé et les radicaux sont créés. La première étape (❸ sur Figure 13) est la migration des espèces au niveau du substrat. Ensuite, les espèces diffusent et sont adsorbées (❹ sur Figure 13). L'adsorption peut être de deux types, soit de type physisorption (interactions faibles de type

Van der Waals), soit de type chimisorption (liaisons fortes entre espèces gazeuses et substrat). Suivent les procédés de réarrangement ; les espèces réactives et leur produits de réaction peuvent alors soit s'incorporer dans le film en croissance (❶ sur Figure 13), soit être réémis vers le plasma (❷ sur la Figure 13).

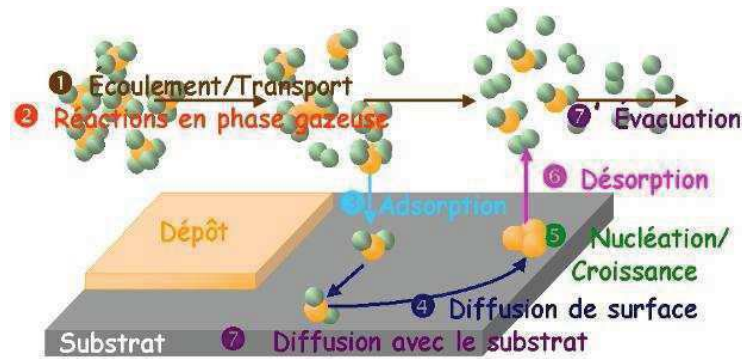


Figure 13 : Schéma du mécanisme de dépôt par PECVD (Rouessac, 2007).

En fonction de l'application visée, les conditions opératoires du procédé PECVD sont optimisées pour obtenir le matériau souhaité. Un des avantages de la PECVD est précisément sa versatilité. En effet, les nombreux paramètres opératoires sur lesquels on peut jouer, permettent d'obtenir des matériaux présentant des structures et des compositions différentes. Dans le chapitre suivant, nous verrons les différents paramètres qui peuvent être contrôlés lors d'un dépôt PECVD et leur influence sur les caractéristiques des matériaux obtenus.

1.4.2 Paramètres caractéristiques du procédé PECVD et leur influence sur les propriétés des matériaux élaborés

La PECVD se démarque de la CVD classique par sa versatilité. En effet, si les paramètres prépondérants dans la CVD sont la nature des précurseurs utilisés et les conditions de température et de pression, la PECVD est également influencée par la puissance et la fréquence du plasma mais aussi par la géométrie du réacteur. Dans ce sous-chapitre, nous expliquerons en quoi ces paramètres agissent sur la composition et la structure des matériaux déposés.

a. Les précurseurs

De nombreux précurseurs peuvent être choisis dans un procédé PECVD. De la même manière qu'en CVD classique, il faut qu'ils soient volatils dans les conditions de température et de pression de la synthèse. Si ce n'est pas un problème pour les précurseurs gazeux, les solides et les liquides doivent posséder une forte tension de vapeur (plusieurs mbar).

Ceci étant, il est possible d'obtenir avec la PECVD, différentes compositions et (micro)structures de matériaux en fonction du ou des précurseurs choisis.

b. La pression

Ce paramètre est lié au précédent vu qu'il dépend de l'équilibre entre les flux entrants (débits des précurseurs, micro-fuite,...) et les flux sortants (débit de pompage).

A même densité de puissance plasma, en général, une pression peu élevée ralentit les réactions en phase gazeuse et augmente le bombardement ionique à la surface du substrat, ce qui réduit la vitesse de dépôt. A l'inverse une pression trop élevée peut conduire à la formation de poudre dans la phase gazeuse. Une pression adéquate pour un procédé PECVD est généralement dans la gamme 0,01 – 1 mbar afin de maîtriser la formation du dépôt.

c. Géométrie du réacteur

La géométrie du réacteur (système d'injection des précurseurs, système de pompage, forme et volume du réacteur et position du substrat) influent sur les paramètres de transport des espèces du plasma dans le processus de dépôt. Cela peut modifier la nature et l'hydrodynamique des espèces actives, et donc la vitesse de dépôt mais aussi la (micro)structure des matériaux obtenus.

d. Température du substrat

L'augmentation de la température du substrat favorise la mobilité de surface et la désorption d'espèces vers la phase plasma. L'élévation de la température du substrat induit une diminution de la vitesse de croissance et une augmentation du degré de réticulation des matériaux déposés, voire une cristallisation.

e. Puissance électrique du plasma

L'augmentation de la puissance électrique du plasma favorise l'augmentation du degré de dissociation des espèces. On observe donc une limitation de la réaction par les espèces réactives créées à faible puissance. A l'opposé, pour une forte puissance, la réaction est limitée par le transport des espèces activées.

f. Paramètre de Yasuda W/FM

La structure du dépôt dépend fortement de la fragmentation du précurseur qui est elle-même dépendante de tous les paramètres expérimentaux décrits ci-dessus. Afin de rationaliser les conditions de synthèse, Yasuda a proposé un paramètre empirique (Yasuda, et al., 1975). Le paramètre de Yasuda correspond à l'énergie fournie au plasma rapportée à la masse de précurseur. Il est exprimé par le rapport $W/(F.M)$, où W est la puissance fournie pour entretenir le plasma, F le flux molaire de précurseur et M la masse molaire du précurseur.

- Pour W/FM faible, l'énergie est faible par rapport à la masse de précurseur introduite. Ce dernier est faiblement fragmenté et donc le film présente des motifs chimiques proches de ceux du précurseur. Dans ce cas, on s'approche d'une polymérisation classique. On parle de conditions plasma douces.
- Pour W/FM fort, c'est l'inverse, il y a un déficit en précurseur et/ou un excédant en énergie. Les molécules présentes dans le plasma se fragmentent fortement et on obtient un dépôt fortement inorganique et réticulé. On parle de conditions plasma dures.

g. Fréquence du plasma

Comme nous le verrons dans la suite, les travaux de cette thèse ont débuté sur un réacteur basse fréquence (BF) puis se sont poursuivis sur un réacteur micro-ondes (MO). Ce transfert a été réalisé pour différentes raisons. Tout d'abord, le fait d'utiliser des fréquences élevées diminue le bombardement ionique ce qui atténue la détérioration de la surface de la couche, ou du substrat, par le phénomène de gravure (Delachat, et al., 2009). Le deuxième avantage est que les micro-ondes ne nécessitent pas l'utilisation d'électrodes. En effet, les micro-ondes sont distribuées dans le réacteur à l'aide d'applicateurs ECR (Résonance Cyclotronique Electronique) et transmettent directement leur énergie aux électrons de la phase vapeur. Le risque de pollution par les électrodes est donc moins important (Tixier, et al., 1995). Ensuite, le procédé MO-PECVD permet des vitesses de dépôt plus élevées que celles des procédés utilisant d'autres fréquences, d'où son avantage au niveau temps de préparation des dépôts (Wertheimer, et al., 1994). Enfin, le procédé MO-PECVD permet de déposer des couches homogènes sur des substrats de grandes dimensions (Soppe, et al., 2003). En effet, l'absence d'électrodes pour générer la décharge, fait que la zone de plasma n'est pas limitée par la taille des électrodes mais par le nombre et la disposition des applicateurs MO. D'ailleurs, de nombreux travaux visent à augmenter la surface de dépôt à partir de réacteurs MO (Tsugawa, et al., 2006) (Taylor, et al., 2011). Ce dernier point en fait une technologie très attrayante car facilement transférable du laboratoire à l'industrie.

Comme nous avons pu le voir dans ce sous chapitre, la versatilité de la technique PECVD permet d'envisager la préparation de matériaux variés tant au niveau de leur composition que de leur (micro)structure. Les applications de ces matériaux (majoritairement des couches minces ou des nanotubes) sont donc très nombreuses. Pour les applications en microélectronique, on peut citer, par exemple, la synthèse de nanotubes de carbone qui présentent des propriétés électrique et mécanique intéressantes (Meyyappan, et al., 2003) ou encore la passivation des cellules solaires par des couches de type SiN (Schmidt, et al., 2001). Dans le domaine de la mécanique, les oxycarbures de silicium réalisés par PECVD peuvent être utilisés en tant que couches anti-corrosion (Lasorsa, et al., 2010). Enfin en optique, on

peut réaliser des couches anti-reflets (Raut, et al., 2011). L'application qui est ciblée dans le cadre de cette thèse concerne les membranes de séparation de gaz. Elles seront donc détaillées dans le sous-chapitre suivant.

1.4.3 Application du procédé PECVD à la préparation de membranes de séparation gazeuse

Ce sous-chapitre fait un état de l'art sur les membranes de séparation de gaz réalisées par PECVD. Nous nous focaliserons essentiellement sur les membranes permselective à H_2 , dont en particulier celles développées dans la thèse de W. Kafrouni, point de départ du projet MISHY et de nos travaux.

a. Membranes PECVD pour la séparation O_2/N_2

De nombreuses membranes de séparation O_2/N_2 sont développées pour enrichir l'air en oxygène et permettre des combustions plus efficaces. Dans ce contexte, la technique PECVD est utilisée pour synthétiser de telles membranes à base de différents matériaux. Nous décrirons certains de ces matériaux dans cette partie. Les couches sont généralement synthétisées à température ambiante.

L'étude pionnière de Yamamoto et al. (Yamamoto, et al., 1984) a comparé l'influence de quatre précurseurs (l'hexaméthylsiloxane, le triéthoxyvinylsilane, l'hex-1-ène et le cyclohexène) et de différents temps de dépôt, sur la perméance de O_2 et la permselectivité O_2/CO_2 . Les membranes ont été réalisées dans un réacteur radio-fréquence (13,56 MHz) à une puissance de 50 W. Les membranes à base de carbure de silicium de type a-SiCO:H et a-SiCN:H (a- pour amorphe) élaborées à partir des deux premiers précurseurs présentent les plus fortes perméances pour O_2 (de l'ordre de $3.10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) mais des sélectivités O_2/CO_2 assez faibles, de l'ordre de 2,5. A l'inverse, les membranes en carbone, de type a-C:H, élaborées à partir des deux autres précurseurs présentent des perméances plus faibles (de l'ordre de $1.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) mais leur sélectivité peut atteindre 3,4. Une autre étude, réalisée par la même équipe (Sakata, et al., 1986), s'est attachée à comparer les membranes réalisées à l'aide de trois précurseurs organosiliciés dans les mêmes conditions plasma que précédemment. Il semble que les performances des membranes soient liées à leur degré d'oxydation. Les performances sont du même ordre de grandeur que celles de l'étude précédente.

Les résultats obtenus par l'équipe de Yamamoto et Sakata ont été confirmés par l'équipe de J. Weichart (Weichart, et al., 1993) qui, en utilisant des précurseurs comme l'hexaméthylsiloxane (HMDSO) et des conditions plasma proches (13,56 MHz / 10 W), a retrouvé des valeurs proches de $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour la perméance en O_2 et de 2,5 de permselectivité O_2/N_2 .

D'autres précurseurs ont été utilisés pour synthétiser des membranes permselectives à O_2 avec un réacteur basse-fréquence (20 kHz). On peut notamment citer N. Inagaki (Inagaki, et al., 1990) qui a utilisé des précurseurs fluorés comme le 1,3-ditrifluorométhylbenzène et le CF_4 pour obtenir des membranes dont la perméance O_2 est de l'ordre de $10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et la sélectivité O_2/N_2 de 5. Des performances similaires ont été obtenues par Y. Hayakawa (Hayakawa, et al., 1996) avec des membranes composites obtenues à partir de monomères fluorés et d'un réacteur radio-fréquence (13,56 MHz) opérant à 50 W.

b. Membranes PECVD pour la séparation CO_2/N_2

Les membranes de séparation CO_2/N_2 ont de nombreuses applications comme, par exemple, le traitement des flux sortant des réacteurs WGS pour déplacer l'équilibre de la réaction de production de H_2 ou tout simplement pour capturer le CO_2 dans les rejets de gaz industriels. De la même manière que précédemment, les couches sont généralement synthétisées à température ambiante.

Dans l'étude de J. Weichart (Weichart, et al., 1993) citée précédemment, il est également question de membranes permselectives au CO_2 . Le précurseur HMDSO (Hexaméthylidisiloxane) génère des membranes présentant des perméances en CO_2 de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et des sélectivités CO_2/N_2 de 8.

Les travaux de S. Roualdès (Roualdès, et al., 1999) (Roualdès, 2000) comparent les performances de membranes réalisées par PECVD à l'aide de plusieurs précurseurs organosiliciés linéaires (tel que le tétraméthylidisiloxane (TMDS) ou HMDSO) ou cycliques (tel que l'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTS)). Le réacteur BF utilisé est de type capacitif de fréquence 40 kHz. Le TMDS donne lieu aux meilleures performances avec une sélectivité CO_2/N_2 de l'ordre de 15 pour un coefficient de perméabilité à CO_2 de l'ordre $10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Plus récemment, des tests ont été réalisés sur d'autres membranes de type SiCOH synthétisées par PECVD et permselectives à CO_2 . On peut citer C.H. Lo (Lo, et al., 2010), qui a obtenu des perméances au CO_2 de l'ordre de $10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et des sélectivités CO_2/N_2 de 6 avec le précurseur OMCTS.

Enfin une étude originale proposée par l'équipe de L.H. Cheng (Cheng, et al., 2014) concerne l'association de la PECVD (13,56 MHz, précurseur : alcool furfurylique (FA)) et de la carbonisation sous vide pour obtenir une membrane carbone avec un comportement de tamis moléculaire (Carbon Molecular Sieve - CMS). La membrane, qui a été carbonisée à 500°C , présente une sélectivité idéale CO_2/N_2 de 14 et une perméance au CO_2 de l'ordre de $10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

c. Membranes PECVD pour la séparation SO₂/CO ou NO₂/CO

Les membranes pour la séparation SO₂/CO ou NO₂/CO peuvent être utilisées comme capteurs de gaz, filtres pour les gaz de pot d'échappement ou encore pour la purification du méthane avant combustion (désulfuration avant préreformage).

Le groupe de J. Weichart (Weichart, et al., 1994) a publié une comparaison de deux précurseurs : le HMDSO et l'héxaméthylidisilazane (HMDSN) en tant que précurseurs PECVD (13,56 MHz / 10 W) pour le dépôt de membranes permselectives à SO₂ et NO₂. Les performances et la stabilité de ces deux types de membranes ont également été comparées à celles d'une membrane polymère conventionnelle de polydiméthylsiloxane (PDMS). L'étude prouve que les membranes plasma affichent de meilleures performances ainsi qu'une meilleure stabilité thermique. Des facteurs de séparation de 37 et 21 respectivement pour SO₂/CO et NO₂/CO avec une perméance de $4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour le CO ont été obtenus avec le précurseur HMDSO.

Nous avons pu voir dans cette sous-partie la variété des mélanges gazeux pouvant être séparés par les membranes préparées par PECVD. Le choix de ce type de matériaux comme tamis moléculaires pour la purification de l'hydrogène s'avère également pertinent et est détaillé dans le paragraphe suivant.

1.4.4 Application du procédé PECVD à la préparation de membranes permselectives à H₂

Cette partie présente un état de l'art général sur les membranes PECVD permselectives à H₂. Nous présenterons différents résultats de perméance à He, H₂, N₂, CO₂, etc... afin de mettre en évidence les mécanismes de transport et de séparation de ces gaz au sein des membranes étudiées. Dans certaines études, H₂ est remplacé par He qui est moins dangereux à manipuler et de diamètre cinétique voisin. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux travaux réalisés à l'IEM, notamment dans le cadre de la thèse de W. Kafrouni. Les membranes recensées dans cette partie ont toutes été synthétisées à température ambiante.

a. Etat de l'art des membranes permselectives à H₂ préparées par PECVD

La première étude sur les membranes PECVD permselectives à H₂ a été réalisée en 1993 par l'équipe de J. Müller qui a déjà été mentionnée précédemment (Weichart, et al., 1993) pour la séparation de CO₂ et O₂. Cette étude relate également la sélectivité He/N₂. Pour les deux précurseurs utilisés (HMDSN et HMDSO), cette sélectivité idéale est d'environ 2,5 à température ambiante et ne dépasse pas la valeur attendue pour une diffusion de type Knudsen ($\alpha_K(\text{He}/\text{N}_2) = 2,65$). Dans une étude postérieure, la même équipe (Nehlsen, et al., 1995) a

étudié l'influence des conditions plasmas et de post-traitement sur des membranes PECVD dérivées du HMDSO. Une membrane réalisée à une fréquence plasma de 13,56 MHz et une puissance de 10 W et après un traitement thermique sous O₂ à 350°C, se comporte comme un tamis moléculaire à 300°C avec une permselectivité He/N₂ de 15 et une perméance à He de l'ordre de 10⁻⁶ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹.

D'autres membranes PECVD ont récemment été préparées à partir de HMDSO (associé à d'autres précurseurs tels que O₂, CH₄, C₂H₅OH ou CH₃COCH₃) par l'équipe de L.J. Wang (Wang, et al., 2005). Les dépôts ont été réalisés avec un générateur radio-fréquence (13,56 MHz) dont la puissance était réglée à 100 W. Après un traitement thermique à 550°C, les membranes présentent des performances intéressantes : la sélectivité idéale H₂/N₂ est proche de 50 pour une perméance H₂ de 2.10⁻⁶ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ à 150°C.

Une étude plus récente concerne les travaux de l'équipe T. Tsuru (Nagasawa, et al., 2013). Une membrane bi-couche a été réalisée par PECVD en deux étapes dans un réacteur de type radio fréquence (13,56 MHz) développant une puissance de 30 W lors du dépôt. La première étape est un dépôt à partir de HMDSO/argon. La couche obtenue présente de bonnes performances à température ambiante ($\alpha^*_{\text{He/N}_2} = 15$ et $\alpha^*_{\text{He/SF}_6} = 220$) mais se décompose facilement à 400°C. La seconde étape, à partir de HMDSO/O₂, génère une couche qui, seule, présente de moins bonnes performances de séparation, mais qui est thermiquement stable à 500°C. La combinaison des deux couches permet d'augmenter la stabilité thermique de l'ensemble mais aussi ses performances par tamisage moléculaire. Ce type de membranes permet à 400°C, d'obtenir des perméances He et H₂ de l'ordre de 10⁻⁷ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ avec des sélectivités idéales He/N₂ et H₂/N₂ respectivement de 4200 et 1900.

Dans le cas de membranes composites, nous noterons aussi les travaux de l'équipe de H. Kita (Kita, et al., 1996) qui portent sur la réduction de la taille des pores d'une membrane zéolithe MFI par un dépôt plasma à base de tétraéthoxysilane (TEOS) et de perfluoro-n-hexane (PFH). La zéolithe ainsi modifiée présente de meilleures performances pour le tamisage moléculaire des gaz. Ainsi à 100°C, la sélectivité idéale H₂/N₂ est de 4,3 et atteint 30 pour le couple H₂/SF₆. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs attendues pour un simple mécanisme de diffusion de Knudsen : $\alpha_K(\text{H}_2/\text{N}_2)=3,7$ et $\alpha_K(\text{H}_2/\text{SF}_6)=8,48$.

Même si les études pré-citées présentent des membranes avec des performances intéressantes pour la séparation de l'hydrogène ou de l'hélium, elles ne font pas état de leur stabilité hydrothermale. Ceci a été étudié à l'IEM comme en témoignent les études recensées dans la suite de ce chapitre.

b. Etat de l'art des membranes permselectives aux gaz préparées par PECVD à l'IEM

Depuis une vingtaine d'années, l'axe de recherche "membrane PECVD pour la séparation de gaz" est développé par l'équipe plasma de l'IEM.

On peut notamment citer les travaux de thèse de S. Roualdès (Roualdès, 2000), évoqués précédemment pour la séparation CO_2/N_2 . Pour rappel, cette étude portait sur des membranes réalisées par PECVD à l'aide de différents précurseurs éthoxysilanes et éthylsiloxanes, linéaires et cycliques. Le but était d'étudier l'influence des conditions plasmas sur les propriétés microstructurales des matériaux et les performances des membranes pour la séparation de gaz. Le Tableau 10 rassemble les valeurs maximales des sélectivités idéales H_2/N_2 et H_2/CH_4 obtenues à 25°C pour chaque précurseur. La perméance de H_2 est de l'ordre de $10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Tableau 10 : Sélectivités idéales H_2/N_2 et H_2/CH_4 de membranes préparées par PECVD à partir différents précurseurs de type silane et siloxanes (Roualdès, 2000).

Précurseur	Sélectivité idéale H_2/N_2	Sélectivité idéale H_2/CH_4
DEDMS	8,4	4,2
TMDSO	23,5	16,3
HMDSO	9,9	5,9
OMTSO	7,9	3,2
HMCTSO	9,9	5,9
OMCTSO	3,9	1,4

* DEDMS : diéthoxydiméthylsilane ; TMDSO : tétraméthylidisiloxane ; HMDSO : hexaméthylidisiloxane ; OMTSO : octaméthyltrisiloxane ; HMCTSO : hexaméthylcyclotrisiloxane ; OMCTSO : octaméthylcyclotétrasiloxane.

En étudiant plus en détail les perméabilités recensées dans la thèse de S. Roualdès, on remarque que le flux de CO_2 est souvent plus important que celui de H_2 et donc que la sélectivité idéale H_2/CO_2 est inférieure à 1. Seul le TMDSO et le diéthoxysiméthylsilane (DEDMS) présentent, dans certaines conditions plasma, des sélectivités idéales supérieures à 1 (1,2 et 4 respectivement). Ces faibles performances pour H_2 sont attribuables à l'interaction forte entre les groupements $-\text{OH}$ du matériau et les molécules de CO_2 , qui favorise le transport du CO_2 . Il est donc certainement possible d'augmenter la sélectivité H_2/CO_2 en

visant des matériaux exempts de groupements -OH, c'est-à-dire en choisissant des précurseurs sans oxygène dans leur structure.

D'autres travaux portant sur les membranes de séparation gazeuse synthétisées par PECVD ont été réalisés à l'IEM dans la thèse de X. Pagès (Pagès, et al., 2001) (Pagès, 2001). Cette étude ciblait le développement de membranes de type a-SiC_x:H par PECVD à partir de deux précurseurs : le tétraméthylsilane (TMS) ou le diéthylsilane (DES). Le challenge était de réaliser le dépôt (et donc de véhiculer la phase plasma) à l'intérieur d'un support tubulaire en céramique. X. Pagès a pu prouver la faisabilité d'un dépôt homogène, amorphe et présentant une bonne adhérence à l'intérieur du support. Cependant, la présence de défauts macro- ou méso-poreux empêche l'obtention de sélectivités propres au tamisage moléculaire. Le mécanisme de transport correspond plutôt à un flux de transition entre la diffusion de Knudsen et le flux visqueux.

Ce sous-chapitre a permis de référencer plusieurs types de membranes permselectives aux gaz (polysiloxanes purs ou fluorés et carbure de silicium) réalisées à l'IEM par PECVD sur des substrats plans ou tubulaires. Cela nous a permis de mettre en évidence la variété des matériaux que l'on peut obtenir et d'appréhender les difficultés inhérentes à la technique PECVD comme la qualité du substrat ou la nécessaire optimisation des paramètres agissant sur la composition et la (micro)structure du matériau. Le sous-chapitre suivant décrit plus en détail les travaux plus récents de W. Kafrouni qui ciblent plus spécifiquement la séparation de l'hydrogène (ou plus précisément de l'hélium comme simulant) en y intégrant la problématique de la stabilité hydrothermale, généralement non abordée dans la littérature pour les membranes PECVD.

c. Membranes permselectives à H₂ préparées par PECVD à l'IEM : le cas des carbonitrides de silicium amorphes.

Cette partie présente un résumé de la thèse de W. Kafrouni réalisée sous la direction de V. Rouessac, de A. Julbe et de J. Durand (Kafrouni, 2009) (Kafrouni, et al., 2009) (Kafrouni, et al., 2010). Après avoir défini l'objectif de la thèse, nous présenterons les relations propriétés/performances des membranes et la stabilité du matériau.

Le but de ces travaux était de synthétiser de nouveaux matériaux membranaires de type carbonitride de silicium pour la séparation de petites molécules telles que He et H₂. Le remplacement de matériaux de type silice par des carbonitride de silicium doit permettre, selon la littérature, d'augmenter la stabilité hydrothermale des membranes. Les membranes ont été déposées par PECVD sur des disques mésoporeux asymétriques plans fabriqués par IKTS-Fraunhofer (cf. **Partie 2 : Matériels et Méthodes**). Deux précurseurs ont été utilisés : l'hexaméthylcyclotrisilazane (HMDSN) et l'ammoniac (NH₃), en présence d'un gaz plasmagène (Ar) dans un réacteur PECVD BF (50 kHz) capacitif à température ambiante.

Afin d'atteindre l'objectif de la thèse, deux études paramétriques ont été réalisées par W. Kafrouni, en jouant sur la proportion relative des deux précurseurs et sur la puissance électrique du plasma. Quelles que soient les conditions, les dépôts formés sont amorphes, uniformes, sans macro-défaut et présentent une bonne adhérence sur le support mésoporeux (Figure 14).

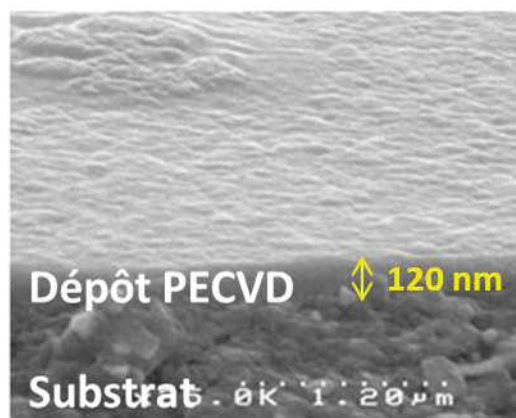


Figure 14 : Image MEB de la tranche d'un film a-SiC_xN_y:H déposé par PECVD sur un substrat plan en alumine-γ (Kafrouni, 2009).

Les caractérisations physico-chimiques ont permis de démontrer que les conditions plasma agissent fortement sur la micro-structure et la composition du matériau déposé. Dans des conditions plasma dites « douces » c'est-à-dire pour une faible concentration en ammoniac et une faible puissance du plasma, le matériau se rapproche de la structure du monomère HMDSN. Le réseau est flexible et « aéré », on dit que c'est un « polymère plasma ». Lorsque l'on durcit les conditions (augmentation de [NH₃] et de la puissance du plasma), la structure de la couche devient plus inorganique et plus rigide, à cause de la forte réticulation du réseau. Au niveau composition, les atomes de carbone de la structure sont remplacés par des azotes. Les deux types de structure sont représentés schématiquement sur la Figure 15.

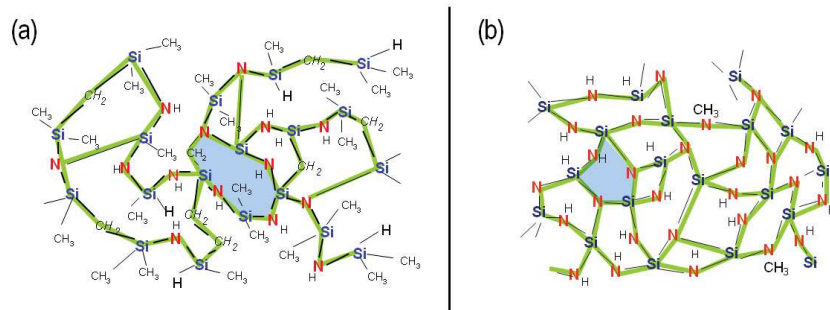


Figure 15 : Représentation schématique de la structure du réseau dans un dépôt réalisé par PECVD à partir de HMDSN et NH₃ : (a) Polymère plasma ; (b) Réseau inorganique (Kafrouni, 2009).

Les membranes ont été testées en perméation de gaz pur (He et N₂) sous une pression de 3 bars et pour une température allant de 25 à 150°C. A 25°C, la sélectivité idéale est constante et proche de celle de Knudsen quelles que soient les conditions. A 150°C, pour des conditions douces du plasma, les perméances des deux gaz sont élevées, de l'ordre de 10^{-7} mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹, mais la sélectivité idéale est faible : le réseau très ouvert du polymère plasma laisse passer tous les gaz sans sélectivité. Dans les conditions plasmas plus dures, le réseau se rigidifie, les perméances diminuent, et la sélectivité augmente jusqu'à un optimum de l'ordre de 30 pour He/N₂. En complément, lorsque les conditions plasmas sont trop dures, la baisse de la sélectivité He/N₂ peut être attribuée à des défauts qui se formeraient dans la couche à cause de contraintes trop importantes dans le réseau rigide. En faisant varier le taux d'ammoniac et la puissance plasma, les conditions de synthèse ont été optimisées afin d'obtenir une membrane présentant une sélectivité idéale maximale $\alpha^*(\text{He}/\text{N}_2)$ proche de 25 à 150°C. La membrane a ensuite été testée jusqu'à 300°C. Les résultats sont présentés sur la Figure 16.

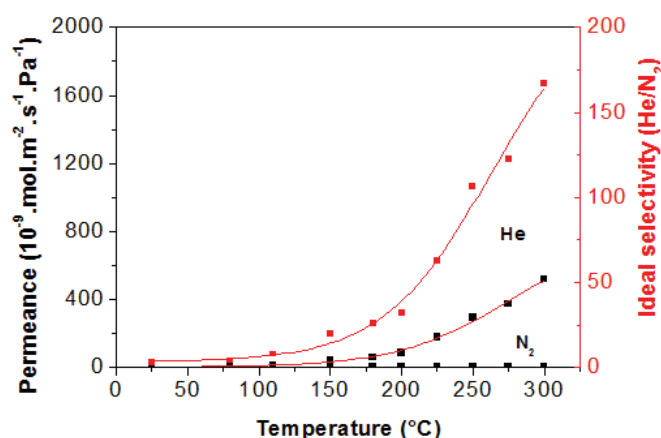


Figure 16 : Evolution de la perméance de He et N₂ et de la sélectivité idéale He/N₂ en fonction de la température pour une membrane a-SiC_xN_y:H optimisée (Kafrouni, 2009).

Le transport thermiquement activé de He est clairement observable. Une sélectivité idéale He/N₂ de 170 et une perméance à He de 5.10^{-7} mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ sont obtenues à 300°C. Ces performances sont comparables, voire supérieures, à celle obtenues pour des membranes a-SiO₂ obtenues par la CVD classique (cf. Chapitre 1.3). De surcroit, les membranes non-oxydes développées par W. Kafrouni se révèlent être relativement stables en présence de vapeur d'eau. En effet, deux types de traitements ont été réalisés sur les membranes de carbonitride de silicium. Le premier est un traitement thermique de 2h sous air à 500°C. Le second est un traitement thermique de 2h à 300°C sous flux d'azote saturé en vapeur d'eau par barbotage dans une solution saturée de CuSO₄, x H₂O (HR=92% à 25°C). Lors de ce second test, la membrane a-SiC_xN_y:H a été comparée à une membrane a-SiO₂:H synthétisée par PECVD à partir de HMDSO dans le même réacteur en conditions de polymérisation

plasma dures. Après le traitement sous air sec, la variation mesurée des perméances de He et N₂ n'est pas significative, ce qui prouve la bonne stabilité thermique des membranes. Les perméances mesurées après le traitement sous N₂ humide sont comparées pour les deux membranes sur la Figure 17.

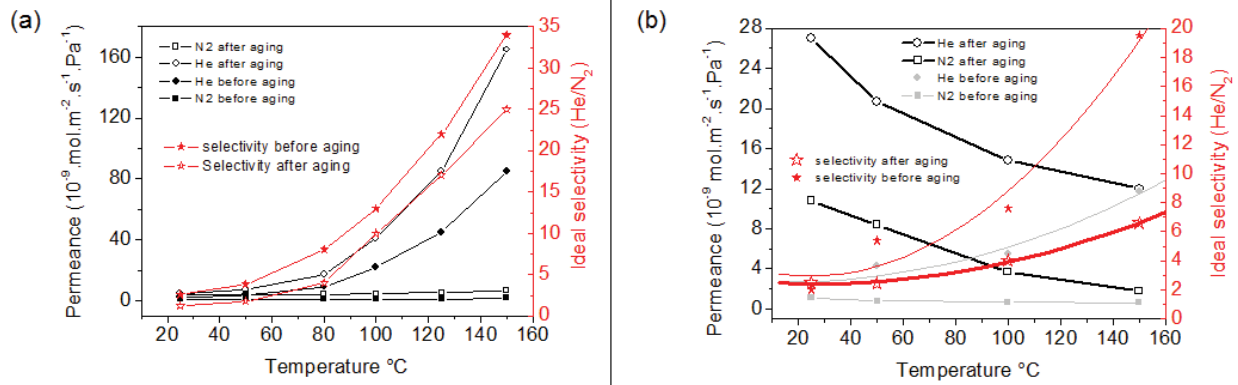


Figure 17 : Evolution en fonction de la température, des perméances He et N₂ et des sélectivités idéales He/N₂, avant et après traitement thermique sous N₂ humide, (a) membrane $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ et, (b) membrane $\text{a-SiO}_z\text{:H}$, préparées par PECVD (Kafrouni, 2009).

Dans le cas de la membrane $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, le traitement sous humidité engendre une augmentation des perméances de He et N₂, avec une légère diminution de la sélectivité idéale He/N₂ (de l'ordre de 30%). Cependant le mécanisme de transport des gaz au travers de la membrane reste le même : on observe toujours une augmentation de la perméance à He avec la température, même si cette augmentation est plus modérée. Cela prouve la conservation du mécanisme dominant de type diffusion microporeuse. Cette stabilité hydrothermale relative peut être expliquée par le caractère peu hydrophile de la couche a-SiCN:H , qui retarde la diffusion de l'eau.

Pour la membrane $\text{a-SiO}_z\text{:H}$, le traitement thermique sous humidité provoque un changement radical de mécanisme de transport au sein de la membrane. On passe d'une diffusion microporeuse avec activation thermique du transport de He, à une diffusion de type Knudsen avec diminution des perméances de He et N₂ lorsque la température augmente. Par conséquent, la sélectivité idéale He/N₂ passe de 20 à 7 à 150°C. L'explication avancée est une densification/fragilisation du film de silice par restructuration des groupes Si-OH de surface (mécanisme de dissolution-condensation) (Iler, 1979).

Grâce à cette approche, la stabilité hydrothermale des couches de type $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ par rapport aux couches $\text{a-SiO}_z\text{:H}$ a été mise en évidence.

Conclusion

Cette première partie a permis de situer le contexte général dans lequel cette thèse a été initiée et réalisée. Le premier chapitre, consacré à l'hydrogène, a mis en évidence l'intérêt de remplacer ou d'associer les technologies de purification actuellement utilisées (unités PSA) par/à des procédés membranaires. Les deux chapitres suivants, au travers du recensement des mécanismes de transport gazeux et des avantages et inconvénients des différents types de membranes perméables à l'hydrogène, ont permis d'élever les membranes poreuses de type non-oxydes à base de silicium au rang des membranes les plus prometteuses pour la purification de l'hydrogène, tant au niveau de leurs performances que de leur stabilité (thermique et hydrothermale). Dans le dernier chapitre, l'état de l'art sur les membranes de séparation de gaz réalisées par le procédé PECVD, avec, *in-fine*, un focus sur la thèse de W. Kafrouni réalisée à l'IEM, a montré que des membranes de type carbonitride de silicium prometteuses (tant de par leurs propriétés de transport à H₂ que de par leurs stabilités thermique et hydrothermale) peuvent être réalisées avec un procédé PECVD.

Le sujet de cette thèse et le projet MISHY (FUI9, 2010-2014, coordinateur : Air Liquide) auquel elle a été rattachée en fin de projet, ont été mis en place suite aux résultats prometteurs obtenus dans la thèse de W. Kafrouni. Air Liquide, coordinateur du projet MISHY, avait pour objectif d'optimiser une installation de vaporeformage de gaz naturel en y intégrant un module membranaire. La première mission de l'IEM dans ce projet était de développer, de caractériser et de tester, à l'échelle laboratoire, des membranes de type tamis moléculaire capables de purifier l'hydrogène selon le cahier des charges suivant :

- perméance : $\pi_{H_2} = 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$;
- sélectivité : $\alpha(H_2/CO_2) = 50$ à 400°C ;
- bonne résistance hydrothermale à 400°C ;
- fonctionnement à des pressions élevées (~ 50 bar);
- fonctionnement dans un environnement réactif et corrosif (H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄, NH₃, H₂S, SO_x, NO_x etc...).

La seconde mission de l'IEM dans ce projet était de transférer la technologie PECVD basse fréquence sur un réacteur PECVD micro-ondes, plus adapté pour un changement d'échelle vers un réacteur industriel pilote.

Nous décrirons dans les parties suivantes, les matériels et méthodes utilisés puis nous présenterons les résultats obtenus lors de cette thèse en conformité avec les deux missions incombant à l'IEM dans le projet MISHY.

Partie 2 : Matériels et méthodes

Cette partie est consacrée à la synthèse des couches de type $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ par PECVD et à leurs caractérisations physico-chimiques.

Dans le 1^{er} chapitre, nous décrirons les deux réacteurs PECVD utilisés : un réacteur basse fréquence (BF) développé au laboratoire, et un réacteur micro-ondes (MO) fourni par Boreal Plasmas.

Le 2^{ème} chapitre présentera les substrats sur lesquels les couches ont été déposées.

Dans le dernier chapitre, les différentes méthodes de caractérisation des couches seront abordées, concernant d'une part les propriétés physico-chimiques des dépôts et d'autre part les performances en transport de gaz des membranes.

Chapitre 2.1 : Procédés PECVD mis en œuvre

Ce chapitre est dédié à la description des deux réacteurs utilisés dans ce travail.

Les mêmes précurseurs et gaz d'appoint ont été utilisés dans les deux réacteurs : l'hexaméthylsilazane (HMDSN, Sigma-Aldrich Fluka, > 99%) et l'ammoniac anhydre (Gazechim, > 99%) utilisés comme gaz réactifs, et l'argon (Air Liquide, Alphagaz 1, 99,999%) qui joue le rôle de gaz vecteur et de dilution.

2.1.1 Description du réacteur et des conditions opératoires en procédé BF

a. Configuration du réacteur

Le réacteur PECVD basse-fréquence a été assemblé au laboratoire (**Figure 18**).

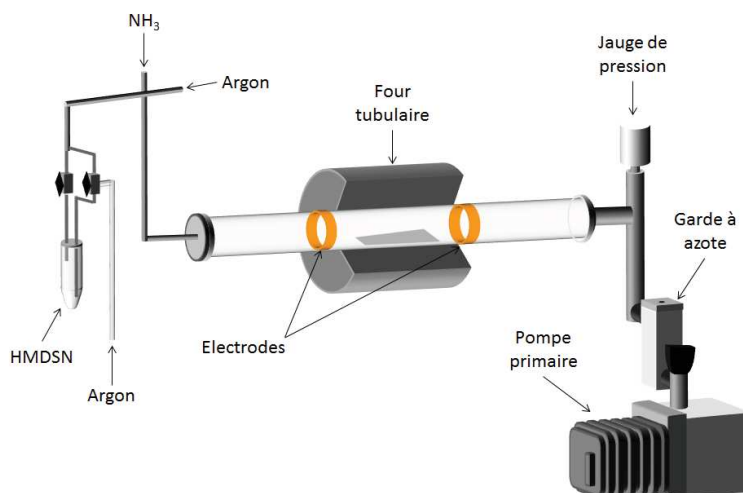


Figure 18 : Schéma du réacteur basse-fréquence (BF).

La chambre de dépôt est composée d'un tube en verre entouré de deux électrodes extérieures circulaires séparées de 30 cm. Ces dernières sont reliées à un générateur basse-fréquence 40 kHz (Alsatherm) qui fournit la puissance nécessaire à la génération du plasma. Les substrats sont placés dans le réacteur à égale distance de chaque électrode face au flux gazeux, sur un support incliné, réalisé avec une feuille d'aluminium. Les substrats peuvent être chauffés jusqu'à 300°C à l'aide d'un four cylindrique placé autour du tube en verre.

En amont du tube, on trouve les systèmes de bullage et d'entrée des différents gaz : deux lignes d'argon (une pour la dilution du mélange et l'autre pour entrainer le HMDSN) où le flux est réglé par des débitmètres et une ligne de NH₃ où le flux est réglé par une vanne millimétrique.

En aval, une jauge capacitive (Leybold-Ceravac, $1,3 \cdot 10^{-3}$ à 13 mbar) mesure la pression au sein du réacteur et le pompage est assuré par une pompe à palettes (Alcatel, $15 \text{ m}^3/\text{h}$) équipée d'un piège à azote liquide.

b. Mode opératoire

En amont de la synthèse, le réacteur est mis sous vide à la pression limite d'environ 10^{-4} mbar. La température est fixée entre l'ambiante et 300°C à l'aide du four cylindrique. L'argon et HMDSN sont introduits dans le réacteur à des pressions partielles comprises entre 305 et 317 μbar , et 21 et 24 μbar respectivement. On complète le mélange avec l'ammoniac anhydre jusqu'à une pression totale de l'ordre de 450 à 730 μbar . Lors du dépôt, la puissance est mesurée à l'aide d'un oscilloscope numérique et est fixée à 10 W pour une fréquence de plasma fixe de 40 kHz. Le temps de dépôt a varié de 45 min à 3h.

2.1.2 Description du réacteur et des conditions opératoires en procédé MO

a. Configuration du réacteur

Le réacteur PECVD MO a été fabriqué et fourni par Boreal Plasmas (Groupe HEF). Il est représenté sur la Figure 19.

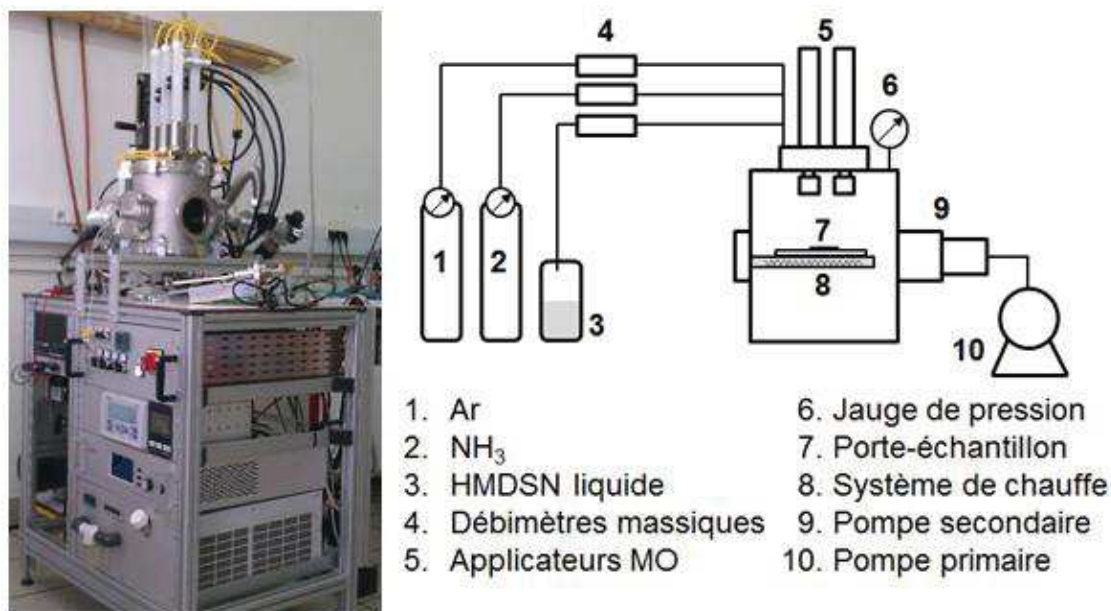


Figure 19 : Photo et schéma du réacteur MO.

Les dépôts sont effectués à l'intérieur d'une chambre cylindrique en acier inoxydable de diamètre intérieur 200 mm. Un générateur de micro-ondes (2,45 GHz, Sairem) fournit, à l'aide de six applicateurs magnétiques micro-ondes, la puissance nécessaire à l'activation du

plasma. Les applicateurs sont répartis selon une configuration de matrice rectangulaire (3x2) qui permet d'obtenir une décharge luminescente étendue. Les substrats sont posés sur un porte échantillon pouvant tourner sur lui-même (axe porte tube) et pouvant être régulé en température jusqu'à 230°C par chauffage infra-rouge permettant de chauffer directement la surface à recouvrir par le dépôt PECVD. Différentes configurations de porte échantillon ont été mises au point pour accepter les wafers de silicium, les supports disques plan d'alumine poreuse et les supports tubulaires.

En amont du réacteur, les trois gaz (Ar, HMDSN et NH₃) sont introduits au niveau des applicateurs ECR et leurs flux sont contrôlés par des débitmètres massiques (Brooks).

En aval, le pompage est assuré par la combinaison d'une pompe primaire (Oerlikon-Trivac, 25 m³/h) et d'une pompe turbo moléculaire (Oerlikon-Turbovac, 145 L/s). La pression au sein du réacteur est mesurée par deux jauges, une servant à mesurer les très basses pressions liées au vide secondaire (Oerlikon-Penningvac, 5.10⁻⁹ à 1000 mbar) et l'autre permettant de mesurer les pressions plus élevées imposées lors du dépôt (Oerlikon-Ceravac, 1,3.10⁻⁴ à 1,3 mbar).

b. Mode opératoire

En amont de la synthèse, le réacteur est mis sous vide à une pression d'environ 10⁻³ µbar. La température est fixée entre l'ambiante et 230°C. L'argon et HMDSN sont injectés dans le réacteur à des débits (D_{Ar} et D_{HMDSN}) de 1 sccm correspondant à des pressions partielles fixées à 0,4 µbar et 0,2 µbar respectivement. On complète le mélange avec de l'ammoniac anhydre pour des débits (D_{NH3}) allant de 0 à 11 sccm correspondant à des pressions comprises entre 0 et 2,4 µbar. Lors du dépôt, la décharge luminescente est générée avec une puissance allant de 100 à 200 W pour une fréquence de plasma fixe de 2,45 GHz. Le temps de dépôt est variable ; il dépend du type de substrat utilisé, des autres conditions opératoires et de la caractérisation du matériau visée.

Chapitre 2.2 : Substrats utilisés

Deux familles de substrats ont été utilisées pour déposer les couches : l'une pour les caractérisations physico-chimiques et l'autre pour les mesures de performances au transport de gaz des membranes et pour observer la morphologie des échantillons.

2.2.1 Support dédié aux caractérisations physico-chimiques

Afin de caractériser les matériaux d'un point de vue physico-chimique, nous avons déposé les couches sur des morceaux de wafer de silicium (SiMat) orienté (100) dopé au bore, poli sur une face et d'épaisseur de 720 μm ($\pm 20 \mu\text{m}$). Ce support est idéal pour les analyses par spectroscopie infrarouge en transmission, car transparent dans ce domaine, et également pour les analyses d'angle de contact, de microscopie électronique, de réflectométrie de RX, de XPS, d'ellipsométrie, car très lisse.

2.2.2 Support asymétrique plan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les premiers supports utilisés pour la caractérisation des propriétés de transport gazeux des membranes sont des substrats plans commerciaux (Fraunhofer IKTS Allemagne) en alumine poreuse, adéquats pour supporter les dépôts PECVD très minces. Ce sont des disques de 27 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Leur structure est de type asymétrique multicouche constituée d'un support macroporeux d'alumine α (obtenu par pressage d'une poudre et consolidé thermiquement) et recouvert de deux couches de granulométries décroissantes (Figure 20). Les dépôts PECVD ont été réalisés sur la face mésoporeuse du support formée d'une couche d'alumine- γ de taille moyenne de pore 5 nm. Ces disques poreux constituent un support mécanique efficace pour les membranes PECVD lors des tests de perméation de gaz.

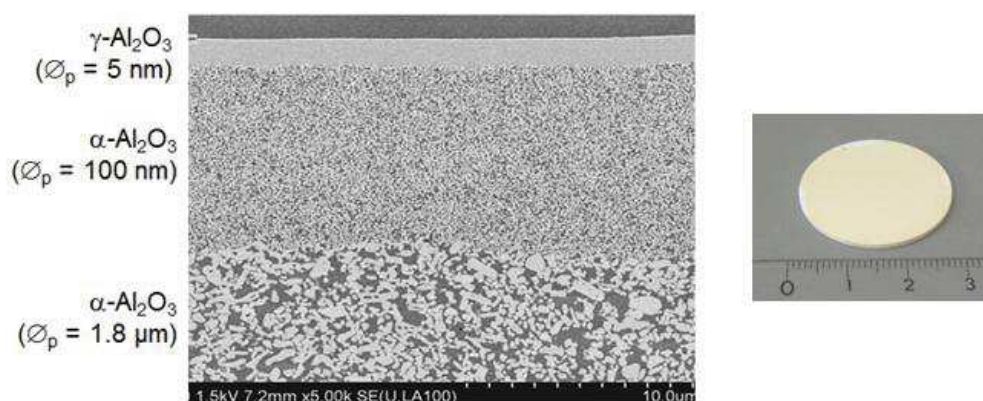


Figure 20 : Vue ay MEB d'une section polie et photographie optique du support asymétrique plan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.2.3 Support asymétrique tubulaire $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les supports les plus adaptés pour mesurer les propriétés de transport de gaz des membranes à haute température (i.e. jusqu'à 400-500°C) sont des substrats tubulaires. Des tubes en céramique poreux ont été fournis par Fraunhofer IKTS d'une part, et par l'un de nos partenaires du projet MISHY, CTI SA, d'autre part. Il s'agit de tubes de 10 mm de diamètre et 50 mm de longueur (Figure 21). Leur structure est de type asymétrique multicouche. Les dépôts ont été réalisés sur la face extérieure des supports qui est revêtue d'une couche d'alumine- γ de taille moyenne de pore 5 nm. Ces tubes sont émaillés à chaque extrémité, sur une longueur de 10 mm afin d'avoir une bonne étanchéité entre le joint et la céramique lors des mesures de perméation gazeuse.

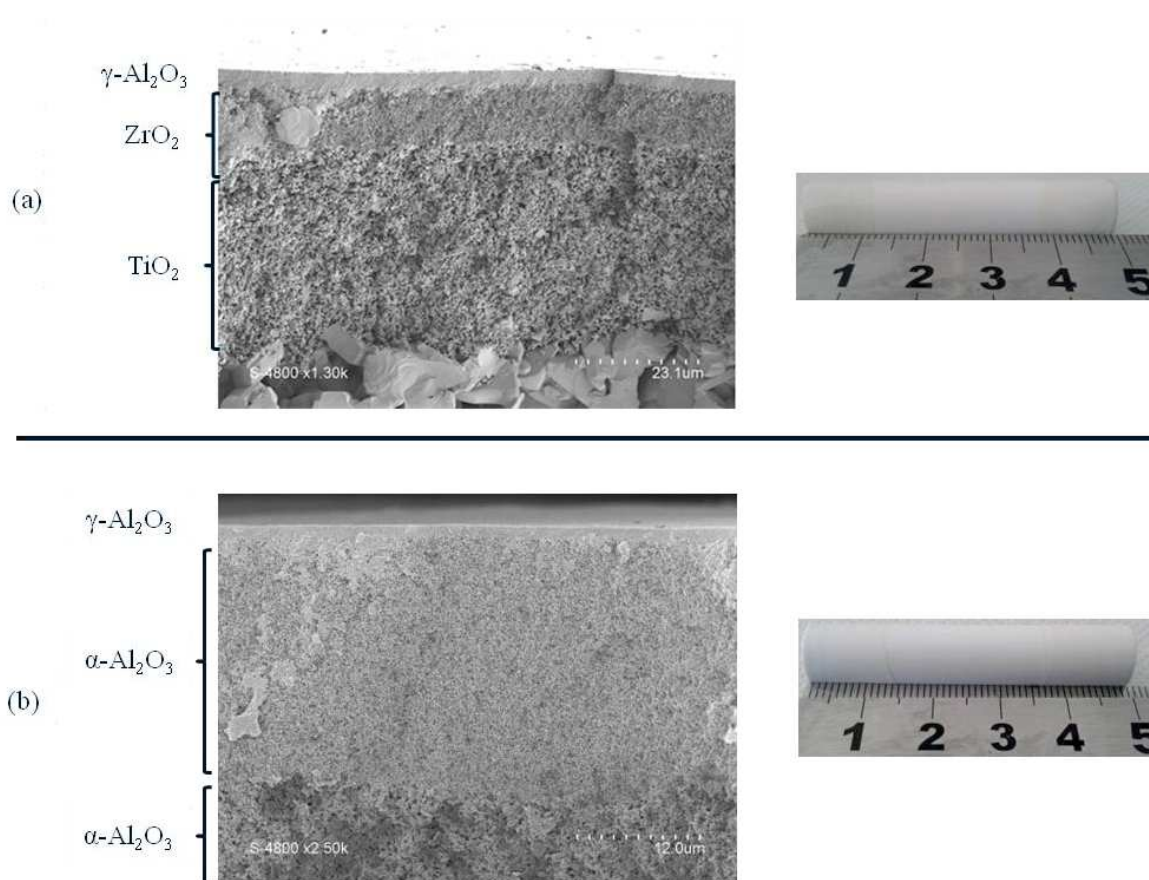


Figure 21 : Micrographie d'une vue en coupe et photographie optique du support asymétrique tubulaire d'alumine fourni (a) par CTI et (b) par Fraunhofer IKTS.

Chapitre 2.3 : Méthodes de caractérisation

2.3.1 Techniques de caractérisations physico-chimiques

a. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse IRTF est une technique de caractérisation non destructive, rapide et simple à mettre en œuvre. Elle permet de déterminer la nature des liaisons chimiques d'un matériau directement déposé sur un substrat peu absorbant (dans notre cas un wafer de silicium). Le matériau est balayé par une plage de rayonnements IR de différentes longueurs d'onde. Il absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption correspond à une vibration (élongation ou déformation) ou une rotation forcée de certaines liaisons présentes dans le matériau. Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule donnent lieu à une adsorption dans l'infrarouge. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée, est fonction de la nature des liaisons, de l'environnement chimique, et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. L'intensité des bandes d'absorption dépend essentiellement de l'ampleur du changement du moment dipolaire de la molécule associée à la vibration.

Selon la loi de Beer-Lambert, la transmittance est définie par la relation :

Équation 24 **$T = I/I_0$**

I_0 et I étant respectivement, les intensités du faisceau incident et transmis.

Pour pouvoir procéder à l'analyse quantitative des bandes d'absorption, il est nécessaire d'utiliser la représentation des spectres en absorbance. L'absorbance A est définie comme étant l'opposé du logarithme de la transmittance.

Équation 25 **$A = -\log(T) = \varepsilon \cdot l \cdot C$**

Avec ε , le coefficient d'extinction molaire, l , la longueur du trajet optique (liée à l'épaisseur du matériau) et C , la concentration de la liaison concernée au sein du matériau.

L'appareil utilisé dans cette étude est un spectromètre Nicolet NEXUS à transformée de Fourier, de résolution 4 cm^{-1} . Les mesures ont été réalisées en mode transmission, en premier lieu sur le wafer vierge (jouant le rôle de background) puis sur le dépôt supporté sur silicium. La soustraction du spectre du wafer vierge à celui du spectre du bicouche dépôt-Si, permet d'obtenir le spectre IRTF du dépôt seul. 128 balayages ont été effectués sur la plage de fréquences couvrant le domaine de l'IR moyen $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Les lignes de base des spectres ont été traitées à l'aide du logiciel OMNIC.

Le logiciel LabSpec a été utilisé pour la décomposition des spectres (en mode absorbance) sous la forme de pics correspondants à des fonctions gaussiennes.

b. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une technique de caractérisation non destructive. En bombardant des électrons sur une surface conductrice, les collisions électrons-électrons entraînent la formation de différentes espèces dont les électrons secondaires. L'analyse de ces derniers permet l'obtention d'une image topographique de la surface ou de la coupe du matériau. En surface de l'échantillon, cette technique permet d'observer l'homogénéité de la couche, sa rugosité, la taille des macropores et d'éventuels défauts du support et/ou de recouvrement. En coupe, on peut déterminer l'épaisseur de la couche (à 10% près) et avoir des informations sur l'interface support-couche et la rugosité de surface.

L'appareil utilisé à l'IEM est un HITACHI S4800. Le grandissement maximum est de 8.10^5 . Les couches préparées dans cette étude n'étant pas conductrices, il a été nécessaire de les métalliser par pulvérisation cathodique d'une cible en platine avant observation.

c. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface non destructive. Elle permet de déterminer l'épaisseur (de quelques nm à plusieurs μm), l'indice de réfraction et l'épaisseur d'une couche mince peu absorbante, déposée sur un support lisse et suffisamment réfléchissant.

Elle est fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Le changement d'état (polarisation) du faisceau lumineux incident, de longueur d'onde λ , est analysé par l'intermédiaire du rapport ρ_0 des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire défini par l'équation suivante :

Équation 26
$$\rho_0 = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$$

où r_p et r_s sont les rapports des coefficients de réflexion complexes du système analysé, parallèle (indice p) et perpendiculaire (indice s) au plan de réflexion, $\tan\Psi$, le rapport d'amplitude et Δ , la différence de phase après réflexion.

L'analyse est dite indirecte : à partir de l'acquisition des courbes de $\tan\Psi$ et $\cos\Delta$ en fonction de λ , on peut déterminer les épaisseurs et indices des couches superposées par régression mathématique des données expérimentales sur la base d'un modèle optique.

Les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique (Semilab GES5E) de gamme spectrale 250-1000 nm. Nous avons modélisé la réponse optique

des échantillons à l'aide d'un modèle de matériau composé d'un substrat plan semi-infini (silicium cristallin) supportant une couche d'épaisseur uniforme (dépôt PECVD) diélectrique transparente dans le visible plongée dans le milieu ambiant (Figure 22).

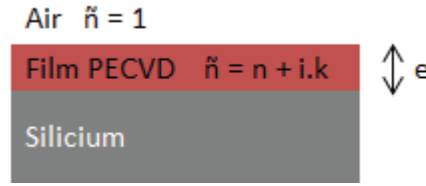


Figure 22 : Schéma du modèle ellipsométrique.

Les indices étant connus pour le wafer de silicium et l'atmosphère (assimilée optiquement au vide), les inconnues à déterminer sont : l'épaisseur (e) de la couche PECVD et son indice optique complexe $\tilde{n}(\lambda)$ défini par l'Équation 24 (n et k étant les composantes réelle et complexe de l'indice optique).

Équation 27 $\tilde{n}(\lambda) = n + i.k$

Un modèle permettant d'exprimer n en fonction de λ est requis. Les couches synthétisées dans cette étude étant des diélectriques, le modèle de Cauchy pour les diélectriques transparents dans le visible (Équation 28) s'applique.

Équation 28 $n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$

Dans le cas où le matériau absorbe faiblement dans le domaine des UV, le coefficient d'extinction (k) n'étant pas nul, le modèle de Cauchy pour les matériaux absorbants est complété par l'Équation 29. Une autre solution est de considérer le modèle de Cauchy transparent et d'ajouter au modèle de la couche un oscillateur de type lorentzien (Équation 30).

Équation 29 $k = \frac{D}{\lambda} + \frac{E}{\lambda^3} + \frac{F}{\lambda^5}$

Équation 30 $\epsilon_i(\lambda) = \frac{A\lambda^3\gamma}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \gamma^2\lambda^2}$

Le logiciel Winelli2 (Sopra – Semilab) nous a permis d'ajuster les inconnues A , B et C dans le domaine du visible puis (D , E , F) ou (A , λ_0 et γ) en étendant le domaine d'analyse vers les UV. Dans les deux cas (Équation 29 ou Équation 30), la régression sur tout le domaine spectral de l'ellipsomètre (1,25 eV - 5 eV) mène à des coefficients de régression tous supérieurs à 0,99. Dans la suite de l'étude, seul l'indice de réfraction à la longueur d'onde 633 nm a été retenu pour comparer les couches car c'est généralement celui qui est présenté dans la littérature. (Ayrál, et al., 2006)

d. Réflectométrie des rayons X rasants(RRX)

La RRX est une technique d'analyse de couches minces non destructive. Dans notre cas, elle permet de déterminer l'épaisseur d'une couche mince (< 400 nm), sa densité électronique et les rugosités de surface atmosphère-couche et d'interface support-couche.

Le principe est d'appliquer un faisceau de rayons X en incidence rasante sur un échantillon plan et faiblement rugueux. On enregistre la variation d'intensité du faisceau réfléchi en fonction de l'angle d'incidence. Dans le cas d'une couche mince déposée sur un substrat, on obtient typiquement une variation de la réflectivité telle que présentée sur la Figure 23.

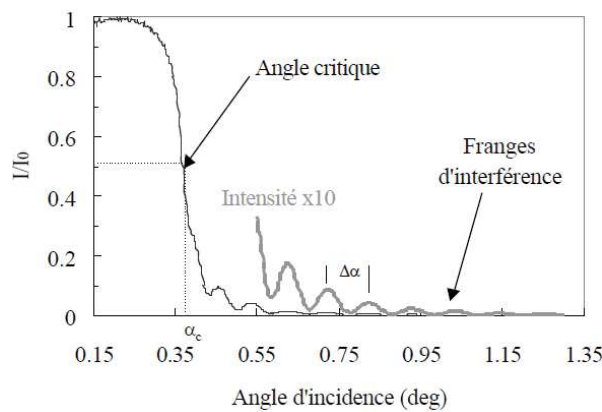


Figure 23 : Courbe typique obtenue en RRX.

Les mesures de RRX permettent de déterminer la densité électronique à partir de l'angle limite de réflexion totale α_c ou angle critique qui correspond à la moitié de l'intensité de réflexion totale. Pour déduire la densité massique de la couche, il faut connaître sa composition chimique (Équation 31).

Équation 31

$$\rho_{\text{massique}} = \rho_{\text{électronique}} \cdot \frac{\sum c_j A_j}{N_A \sum c_j Z_j}$$

avec c_j , la masse atomique d'un élément chimique présent dans l'échantillon, Z_j , son numéro atomique, A_j , sa masse atomique et N_A , la constante d'Avogadro.

On déduit l'épaisseur de la couche à partir de la période des franges d'interférences (ou franges de Kiessig) $\Delta\alpha$ observées aux grands angles d'incidence.

Les mesures de RRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Siemens Bruker D5000 ($K_{\alpha\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$). Les mesures de réflectométrie ont été interprétées à l'aide d'un modèle cinq couches (air, couche mince, substrat et les deux couches d'interface) (Figure 24) dont les inconnues sont ici les épaisseurs et les densités de 1) la couche de surface qui simule

la rugosité, 2) la couche de matériau homogène (n_1) et 3) la couche d'interface qui est une combinaison des matériaux de la couche et du support.

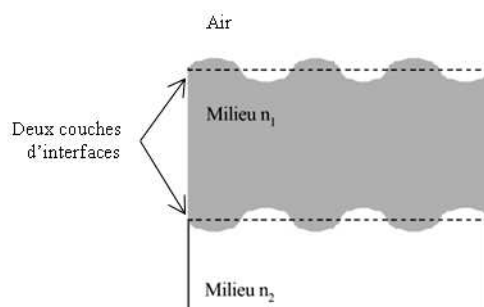


Figure 24 : Modèle cinq couches utilisé en RRR.

e. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la composition atomique en surface d'une couche (2 à 10 nm). On peut obtenir une analyse quantitative des éléments chimiques, dans notre cas Si, C, N et O. Cependant, les H ne sont pas détectables.

Le principe de l'XPS repose sur le bombardement d'une surface par des photons X d'énergie $h\nu$. Ce bombardement va avoir pour conséquence l'ionisation des atomes présents en surface de la couche. Cette ionisation va entraîner l'émission d'un photoélectron d'énergie cinétique E_c . L'appareil permet de mesurer l'énergie cinétique des électrons photoémis E_x déduite de l'Équation 32.

Équation 32

$$E_c = h\nu - E_x$$

En fonction de la valeur de E_x , on peut déterminer à quelques types d'élément correspond cette énergie et son environnement chimique. Il est ainsi possible de déterminer des proportions relatives des différents éléments.

Les appareils utilisés sont un K alpha (PROMES/UPVD) et un ESCALAB 250 (UM de Montpellier) de ThermoElectron. Le domaine d'énergie utilisé est de 0 à 1487 eV (anticathode Al). Pour éviter de mesurer la composition de la couche superficielle de surface (éliminer l'oxydation de surface), un système d'abrasion par bombardement d'ion Ar a été utilisé. La précision sur la composition atomique est de 10%.

f. Angle de contact (WCA)

L'analyse de l'angle de contact à l'eau est une méthode simple à mettre en œuvre et non-destructive qui permet de déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface

d'un matériau quelconque. A partir de cette méthode, on peut calculer l'énergie de surface du matériau analysé.

Cette méthode consiste à déposer une goutte d'eau ultrapure ($\rho=18 \text{ M}\Omega$) sur la surface du matériau et de mesurer l'angle de contact Θ au point triple entre la surface, l'eau et l'air (Figure 25). Les trois tensions interfaciales et l'angle de contact sont reliés entre eux par l'équation de Young (Équation 33) :

Équation 33
$$\gamma_{sv} + \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\Theta = 0$$

Avec γ_{sv} , tension interfaciale solide-vapeur (ou énergie de surface) ; γ_{sl} , tension interfaciale solide-liquide ; et γ_{lv} , tension interfaciale liquide-vapeur.

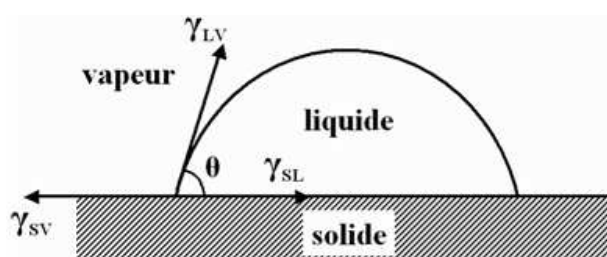


Figure 25 : Représentation schématique de l'angle de goutte θ d'un liquide sur une surface solide.

Les mesures d'angle de goutte ont été réalisées à l'aide d'un appareil assemblé au laboratoire composé d'une caméra qui permet l'acquisition de macrographies de gouttes de $6 \mu\text{L}$ déposées sur une surface. L'utilitaire de traitement et d'analyse du profil d'une goutte photographiée est le logiciel Image J, qui permet, associé au plugin Drop Analysis, de déterminer l'angle de la goutte.

2.3.2 Techniques de caractérisation du transport de gaz

Dans cette partie, sont présentées les méthodes utilisées pour caractériser les membranes en termes de transport et de séparation de gaz, à commencer par les mesures de perméation de gaz purs puis par les mesures de séparation de mélanges de gaz secs et humides.

a. Cellules de perméation

Les mesures de transport de gaz ont été réalisées en plaçant les membranes PECVD (déposées sur des supports d'alumine poreuse) dans des cellules conçues au laboratoire (Figure 26). L'étanchéité au gaz entre la céramique et la cellule est assurée par des joints en silicone (permettant des mesures jusqu'à 150°C) ou des joints en graphite permettant

des mesures à plus haute température. Dans notre étude, nous nous sommes limités à 400°C.

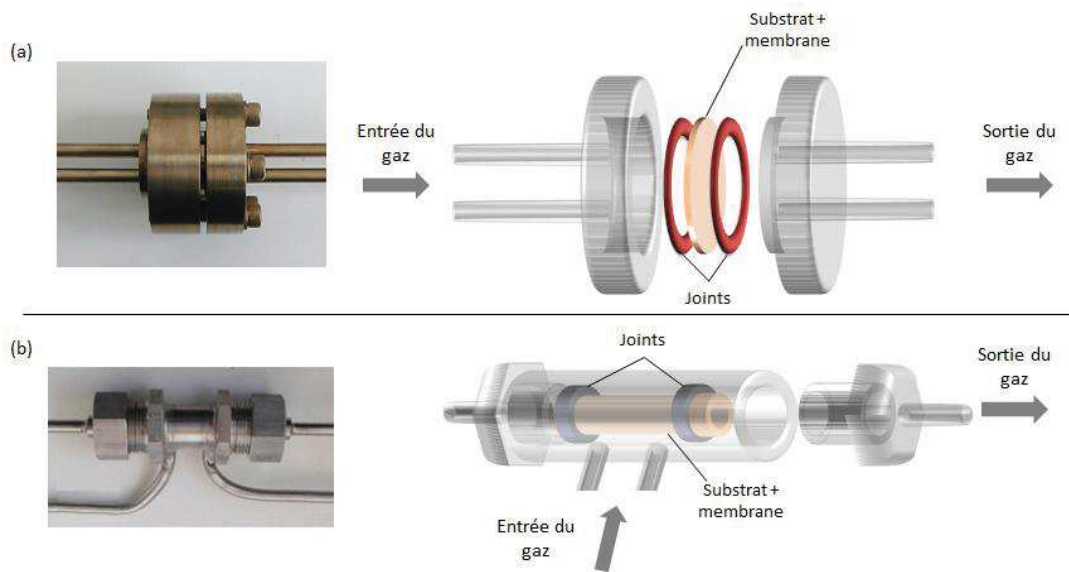


Figure 26 : Photographies et schémas des cellules de perméation de gaz pour support plan $\varnothing = 27$ mm (a) et pour support tubulaire $L = 50$ mm, $\varnothing = 10$ mm (b).

b. Perméation de gaz purs

Le montage utilisé pour les mesures de perméation de gaz purs est schématisé sur la Figure 27. Il est constitué, au centre, de la cellule contenant la membrane. Celle-ci est placée dans un four permettant une régulation en température dans la gamme 25-500°C. Cette cellule est alimentée en amont par de l'hélium ou de l'azote (Air Products, 99,9992%) ou encore du dioxyde de carbone (Linde, 99,9992%), disponibles en bouteilles de 200 bar. La pression de ces gaz est réglable (2-4 bar) à l'aide de détendeurs et d'une vanne manuelle, et elle est indiquée par un manomètre digital. On notera aussi la connexion possible d'une pompe pour dégazer la cellule entre chaque changement de gaz. L'aval de la cellule est à pression atmosphérique. Le flux de gaz traversant la membrane est mesuré grâce à des débitmètres à bulle (volumes allant de 0,1mL à 50 mL) permettant de mesurer des débits de 0,06 à 750 mL/min.

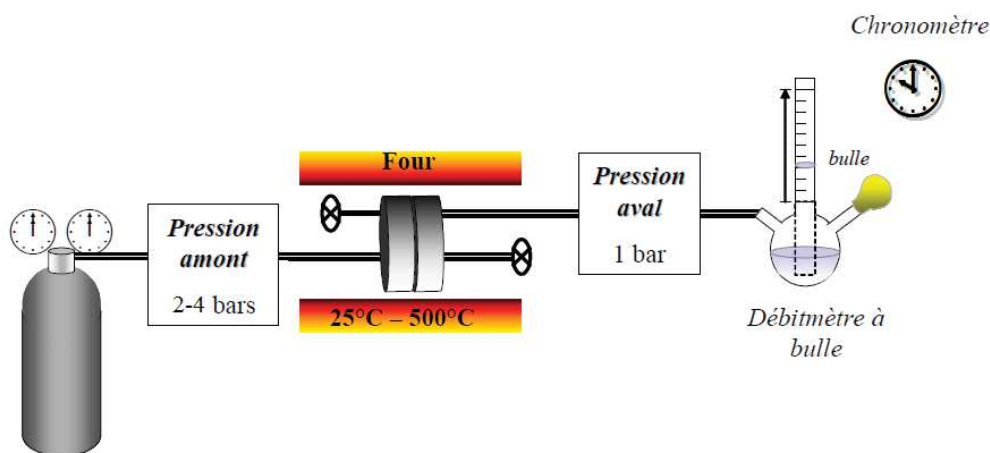


Figure 27 : Schéma du montage de perméation de gaz purs.

Les mesures de débit de gaz ont été réalisées pour différentes températures de membrane dans la gamme 25-150°C ou dans la gamme 25-400°C et pour des pressions transmembranaires ΔP de 1 à 3 bar. La perméance de chaque gaz a été déterminée à partir de l'Équation 34.

Équation 34

$$\Pi = \frac{F}{A \cdot \Delta P}$$

où Π est la perméance en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, F le débit molaire de gaz, A la surface de la membrane et ΔP la pression transmembranaire appliquée.

L'incertitude maximale de ces mesures est de 7% (Annexe 1).

c. Séparation de mélanges de gaz

Le montage utilisé pour la séparation de mélanges gazeux est schématisé sur la Figure 28. Il sera nommé ultérieurement « pilote MEGA » pour simplifier l'appellation de ce système (construit et validé dans le cadre du projet FUI « MEGA »)

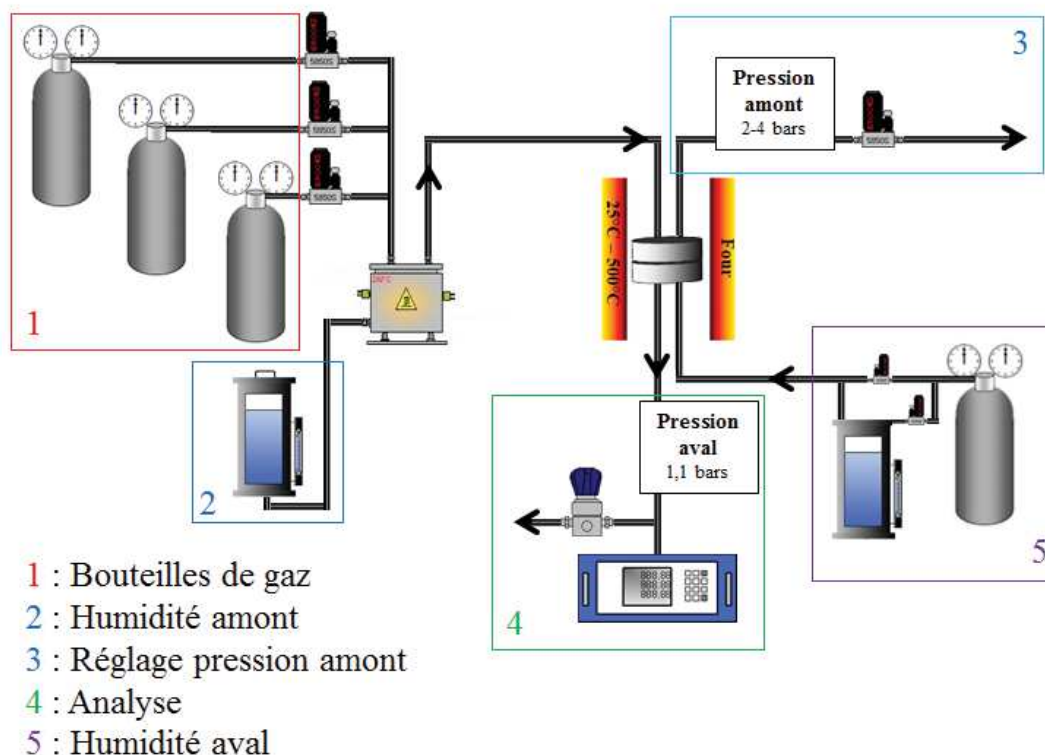


Figure 28 : Schéma du montage de pilote de séparation de gaz (MEGA) en mélanges gazeux.

En amont, le système est composé de trois parties :

- la partie bouteilles de gaz (1 sur le schéma) composée de trois lignes de gaz combinées permettant la création de différents mélanges. Dans notre cas, nous n'utilisons qu'une seule ligne de gaz d'un mélange quaternaire composé de 40 vol% de H_2 , 30 vol% de CO , 20 vol% de CO_2 et 10 vol% de CH_4 .
- la partie humidité amont (2 sur le schéma) composée d'un réservoir d'eau et d'une pompe pour l'entraîner. L'eau est ensuite chauffée et ajoutée, par le biais d'un mélangeur, aux différents gaz afin d'obtenir un mélange humide. Ce dernier est ensuite introduit dans la cellule contenant la membrane. Dans le cas d'un mélange sec, cette partie n'est pas active.
- la partie évacuation (3 sur le schéma) composée d'un déverseur permet d'évacuer le surplus de gaz en amont de la membrane. Ce renouvellement continu du mélange permet d'avoir un rapport constant entre les gaz en amont de la membrane.

Le mélange de gaz passe dans la cellule contenant la membrane dont la température peut être réglée jusqu'à $900^\circ C$ à l'aide d'un four tubulaire. Le perméat est récupéré en aval de la cellule. Il est composé de deux parties :

- la partie humidité aval (4 sur le schéma) composée d'une bouteille d'hélium et d'un réservoir d'eau. He joue le rôle de gaz vecteur, il permet de récupérer le perméat de la cellule afin de l'entraîner dans la partie analyse. Dans le cas d'une analyse en mélange sec, He passe directement par la cellule. Dans le cas d'un mélange humide, He passe d'abord par le réservoir d'eau puis par la cellule pour récupérer le perméat.
- la partie analyse (5 sur le schéma) composée d'une chromatographie gazeuse (Perkin Elmer Clarus 400) est couplée à une colonne inox (remplissage Haysep Q). Elle permet d'analyser de manière quantitative le mélange qui traverse la membrane (dans notre cas H_2 , CO, CO_2 et CH_4). Les chromatographes obtenus sont traités par le logiciel Total Chrom Navigator. On met en légère surpression cette partie du montage pour éviter la pollution des graphes par l'air ambiant.

L'incertitude maximale de ces mesures est de 6% (Annexe 1).

Partie 3 : Propriétés des membranes planes élaborées en réacteur BF

Dans cette partie sont présentées les propriétés des membranes planes élaborées dans le réacteur BF.

Nous commencerons par présenter les résultats des caractérisations physico-chimiques des matériaux, notamment par l'étude de l'influence de différents paramètres tels que la température ou la composition de la phase gaz (rapport HMDSN/NH₃) lors du dépôt.

Ensuite, nous discuterons les propriétés de transport de gaz de ces matériaux, en relation avec les conditions opératoires de synthèse et les paramètres de perméation gazeuse. Des liens entre la structure des matériaux et les performances des membranes en perméation gazeuse seront établis.

Les échantillons illustrés dans cette partie, sont référencés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Références et conditions de synthèse des échantillons réalisés à BF.

Nom	T _{dépôt}	P _{Ar} (μbar)	P _{HMDSN} (μbar)	P _{NH3} (μbar)	Support	Temps de dépôt
BF-Etude1-01	ambiante	311	22	123	Wafer Si	3h
BF-Etude1-02	150°C	316	23	131	Wafer Si	45min
BF-Etude1-03	300°C	320	23	121	Wafer Si	3h
BF-Etude2-01	300°C	312	23	59	Wafer Si	2h
BF-Etude2-02	300°C	310	23	121	Wafer Si	2h
BF-Etude2-03	300°C	313	21	211	Wafer Si	2h
BF-Etude2-04	300°C	305	23	414	Wafer Si	3h
BF-Etude2-05	300°C	310	23	47	γ-Al ₂ O ₃ plan	45min
BF-Etude2-06	300°C	309	22	115	γ-Al ₂ O ₃ plan	45min
BF-Etude2-07	300°C	310	23	173	γ-Al ₂ O ₃ plan	45min
BF-Etude2-08	300°C	317	24	229	γ-Al ₂ O ₃ plan	45min
BF-Etude2-09	300°C	316	23	316	γ-Al ₂ O ₃ plan	45min
BF-Etude2-10	300°C	315	21	396	γ-Al ₂ O ₃ plan	45min

Chapitre 3.1 : Caractérisations physico-chimiques

Les caractérisations physico-chimiques ont été faites sur des dépôts préparés sur wafers de silicium (Figure 29). Deux études paramétriques, portant sur l'influence de la température de dépôt et de la composition de la phase gazeuse sur les propriétés physico-chimiques des dépôts, ont été menées.

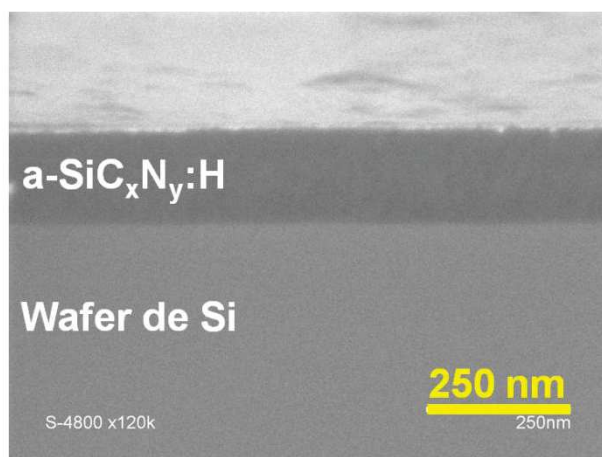


Figure 29 : Micrographie d'une section d'une couche a-SiC_xN_y:H déposée par PECVD sur un wafer de silicium en réacteur BF.

3.1.1 Etude de l'influence de la température de dépôt

La première étude paramétrique réalisée a été l'étude de l'influence de la température du substrat sur les propriétés physico-chimiques des dépôts réalisés à BF. Il était nécessaire de savoir si ce paramètre pouvait avoir une influence importante sur les matériaux et leur stabilité. Dans ce cadre, nous avons réalisé, toutes conditions opératoires étant égales par ailleurs, trois dépôts à des températures de substrat différentes : ambiante (proche de 25°C), 150°C et 300°C (Echantillons référencés BF-Etude01-01 à 03 dans le Tableau 11). Nous avons analysé, à l'aide de la spectroscopie IRTF et de l'ellipsométrie, les liaisons composant les matériaux, la vitesse de croissance, ainsi que l'indice optique en fonction de la température de synthèse. Nous présenterons dans cette partie, les résultats obtenus et les conclusions que nous en avons tirées.

Pour un même temps de dépôt (3 heures), des épaisseurs de 746 nm et 154 nm sur silicium (ellipsométrie) sont obtenues pour des températures de substrat égales à l'ambiante et à 300°C respectivement. Les vitesses de dépôt sont donc largement décroissantes, d'un facteur 5 lorsque la température de surface augmente dans la gamme d'étude la plus large. Ce phénomène s'expliquerait par le mécanisme de croissance d'une couche sur une surface de silicium. Ce mécanisme est composé de trois étapes : un mécanisme d'adsorption des espèces radicalaires du plasma, à la surface du substrat puis de la couche en cours de formation, une

migration de ces espèces et dans un dernier temps une chimisorption sur les chaînes pendantes de la surface du matériau (Yasuda, 1981). L'augmentation de la température du substrat favorise la désorption des espèces radicalaires ce qui a pour conséquence de limiter ce mécanisme de trois étapes et ainsi de diminuer la vitesse de croissance du dépôt en diminuant la taille des radicaux. Le matériau serait donc moins polymère, plus dense et plus stable dès le dépôt.

La Figure 30 présente les spectres IRTF de films synthétisés à température ambiante, 150°C et 300°C. Les spectres IRTF obtenus pour les films a-SiC_xN_y:H préparés à 150°C et 300°C sont plus bruités que celui du film obtenu à l'ambiante, notamment car leurs épaisseurs sont deux fois plus petites.

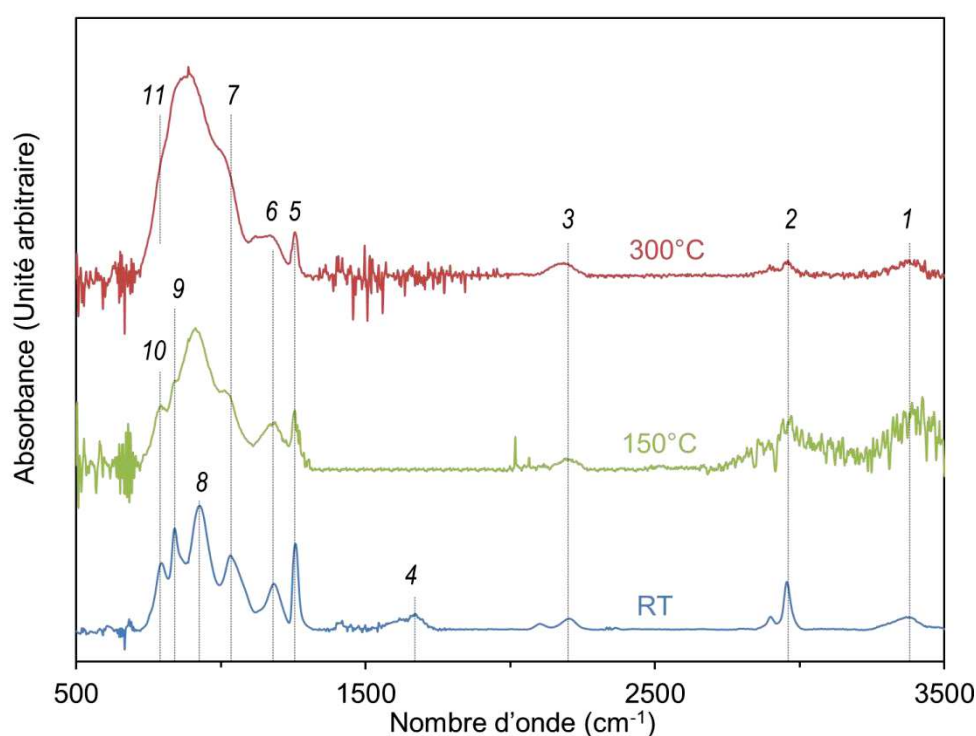


Figure 30 : Spectres IRTF des films a-SiC_xN_y:H préparés à température ambiante, 150°C et 300°C.

En accord avec la littérature, les bandes d'adsorption présentes sur l'ensemble des spectres IRTF, sont recensés dans le Tableau 12. On retrouve les différentes liaisons présentes dans les précurseurs HMDSN et NH₃, à savoir les liaisons Si-C, Si-N et Si-O présentant des bandes de vibration entre 790 et 1280 cm⁻¹ ainsi que les liaisons Si-H, C-H et N-H caractérisées par des bandes de vibration de type stretching centrées à 2160, 2950 et 3300 cm⁻¹, respectivement.

Tableau 12 : Bandes d'absorption observées sur les spectres IRTF (3500-500 cm⁻¹) des films a-SiC_xN_y:H préparés par PECVD et comparaison aux données de la littérature.

	Nombre d'onde observé dans cette étude (cm ⁻¹)	Attribution	Nombre d'onde observé dans la littérature (cm ⁻¹)	Références
1	3400-3200	N-H stretching	3400-3200	[1-5]
2	3000-2900	C-H stretching	2960-2790	[2-7]
3	2160	Si-H stretching	2160-2102	[1-7]
4	1670	N-H ₂ bending	1700-1500	[1] [3-4]
5	1260	Si-CH _x bending	1260-1240	[1-6]
6	1180	N-H bending	1180-1130	[1-4] [6-7]
7	1035-1010	Si-CH ₂ -Si wagg/rock et Si-O-Si stretching	1100-930	[1-6] [8]
8	925-885	Si-N stretching	950-850	[2-9]
9	840	Si-(CH ₃) ₃ rocking	840	[1] [3] [6]
10	790	Si-(CH ₃) ₂ rocking	800-780	[1-2] [4-9]
11	790	Si-C stretching	740-700	[1] [6] [8] [9]

[1] (Kafrouni, et al., 2009)

[2] (Wrobel, et al., 2011)

[3] (Ferreira, et al., 2006)

[4] (Guruvenket, et al., 2011)

[5] (Guruvenket, et al., 2012)

[6] (Vassallo, et al., 2006)

[7] (Błaszczuk-Lezak, et al., 2007)

[8] (Ivashchenko, et al., 2009)

[9] (Vetter, et al., 2004)

La température de dépôt affecte fortement la chimie des films. En effet, pour les matériaux déposés à basse température, on observe des pics relativement fins de type C-H et Si-CH_x (respectivement à 3000 et 1260 cm⁻¹) mais aussi dans l'intervalle 700-1300 cm⁻¹, caractéristiques de matériaux de nature polymère (Park, et al., 1990), couramment appelées polymères plasma (notés PP).

Par contraste, les matériaux déposés à température plus élevée (150°C ou 300°C) sont caractérisés par un massif centré compris entre 690 et 1300 cm⁻¹ et par trois pics N-H, C-H et Si-H (respectivement à 3300, 2900 et 2110 cm⁻¹). Le fait que l'on soit en présence d'un

massif et non pas de pics distincts, montre que les pics sont plus larges et qu'ils correspondent à des liaisons dans des environnements chimiques différents. Ces matériaux correspondent plutôt à des carbonitrides de silicium inorganiques amorphes (Vassallo, et al., 2006) (Shayapov, et al., 2012).

Afin de déterminer une température de dépôt pour laquelle les couches sont stables à température ambiante, un test simple de stabilité des matériaux a été réalisé. Pour cela, des mesures IRTF ont été répétées sur les échantillons à plusieurs intervalles de temps après leur élaboration, les échantillons ayant été conservés sous air à température ambiante. Ces suivis donnent typiquement les résultats présentés sur la Figure 31. Les spectres IRTF de l'échantillon synthétisé à 300°C, enregistrés le jour de la synthèse et 22 jours après, sont semblables. Aucune évolution n'est observée, notamment, dans la région 1000-1100 cm^{-1} où l'on attend des bandes d'absorption associées aux liaisons Si-O. Aucune oxydation et plus généralement aucune évolution des dépôts réalisés à 300°C ne peut donc être mise en évidence par IRTF.

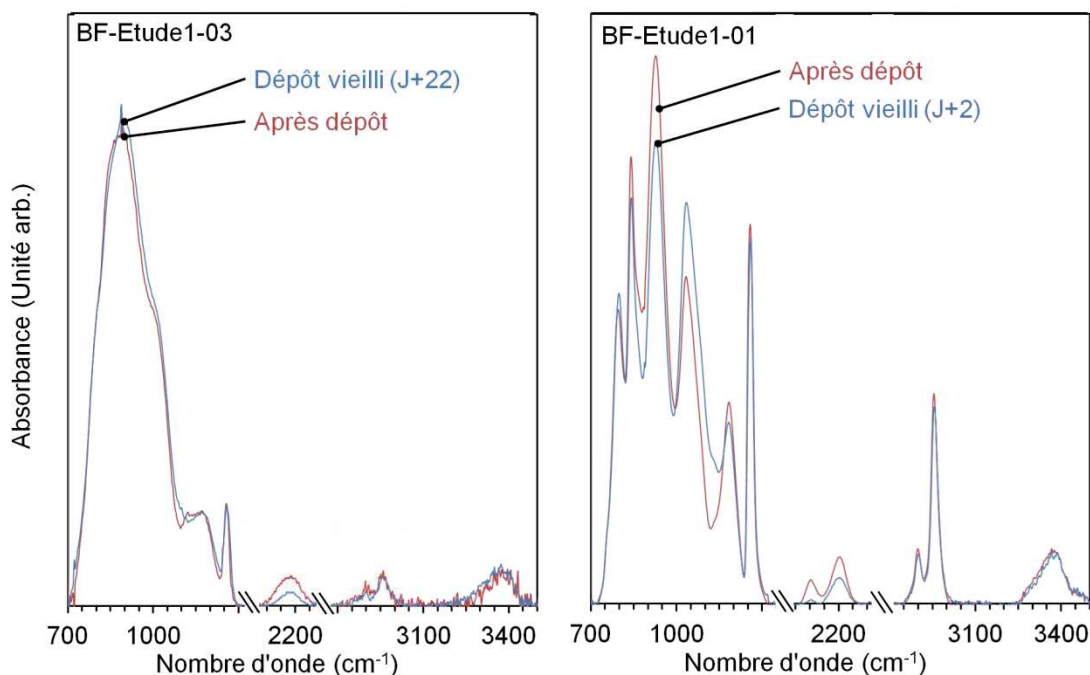


Figure 31 : Spectres IRTF de l'échantillon réalisé à 300°C (à gauche) et de l'échantillon réalisé à l'ambiante (à droite) : spectres enregistrés le jour du dépôt et après vieillissement.

Ce comportement ne se retrouve pas dans les échantillons synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales mais à température ambiante (Figure 31). Après deux jours à température ambiante, on observe une évolution du spectre IRTF de l'échantillon : l'intensité des pics Si-C (840 cm^{-1}), Si-N (922 cm^{-1}) et Si-H (2080 et 2180 cm^{-1}) diminuent au profit du pic Si-O (1030 cm^{-1}). Le réseau synthétisé à l'ambiant étant plus « souple » (polymère), l'eau

et l'oxygène présents dans l'air peuvent facilement pénétrer dans ce dernier. L'oxydation de ce type de matériau est donc favorisée.

Les matériaux les plus stables étant ceux réalisés à 300°C, et en vue des applications industrielles visées, on a donc continué avec cette température de dépôt. De plus, le système de chauffe du réacteur MO, utilisé par la suite, est limité ; c'est pour cela que des études à plus haute température n'ont pas été faites.

3.1.2 Etude de l'influence de la composition de la phase gazeuse

a. Caractérisation du matériau

Comme nous avons pu le voir au 3.1.1, les dépôts réalisés à 300°C présentent une bien meilleure stabilité chimique sous air. Dans ce contexte, nous avons décidé de réaliser une deuxième étude paramétrique s'intéressant à l'influence de la composition de la phase gazeuse lors du dépôt à 300°C sur les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés. Pour cela, nous avons réalisé différentes couches (Echantillons référencés BF-Etude2-01 à 04 dans le Tableau 11) en faisant varier la teneur en NH_3 (pression partielle variant de 40 à 400 μbar) lors de la synthèse, toutes autres conditions opératoires étant égales par ailleurs. Comme précédemment, ces échantillons ont été analysés par IRTF et ellipsométrie, ces analyses étant complétées par de la réflectométrie RX, de l'XPS et des mesures d'angles de goutte.

La Figure 32 présente les résultats obtenus par XPS. Les pics des spectres XPS présentent d'importantes largeurs à mi-hauteur (~ 2 eV) indiquant divers environnements chimiques autour des atomes C, N et Si (Figure 32.b). Le pic Si 2p de l'échantillon BF-Etude2-01 est centré à 101,4 eV c'est-à-dire à une position intermédiaire à celles dans SiC et Si_3N_4 cristallins (100,4 eV et 101,7 eV, respectivement). (Guruvenket, et al., 2011) (Jedrzejowski, et al., 2004) Cette énergie de liaison est donc cohérente avec des atomes de Si principalement liés à C, N et H. Ces conclusions seront confirmées par les mesures IRTF présentées dans la suite.

Le pic C 1s est centré à 284,2 eV, soit entre l'énergie de la liaison C-Si et celle des liaisons de type C-H (283,3 eV et 285 eV respectivement), (Guruvenket, et al., 2011) (Jedrzejowski, et al., 2004) indiquant que les atomes de carbone sont essentiellement liés à Si et H.

Pour la série BF-Etude2-01 à 04, la forme et la position du pic Si 2p, et donc l'environnement chimique de Si, demeurent inchangées. Seule la forme du pic C 1s montre des variations importantes : en plus du pic principal, un épaulement apparaît dans la région des liaisons C-O/C-N/C=O 286 - 287 eV (Guruvenket, et al., 2011) (Jedrzejowski, et al.,

2004) pour l'échantillon BF-Etude2-04 (Figure 32.b). Il représente 15% de la surface totale du pic et est associé à la teneur relativement élevée de O et de N dans BF-Etude2-04.

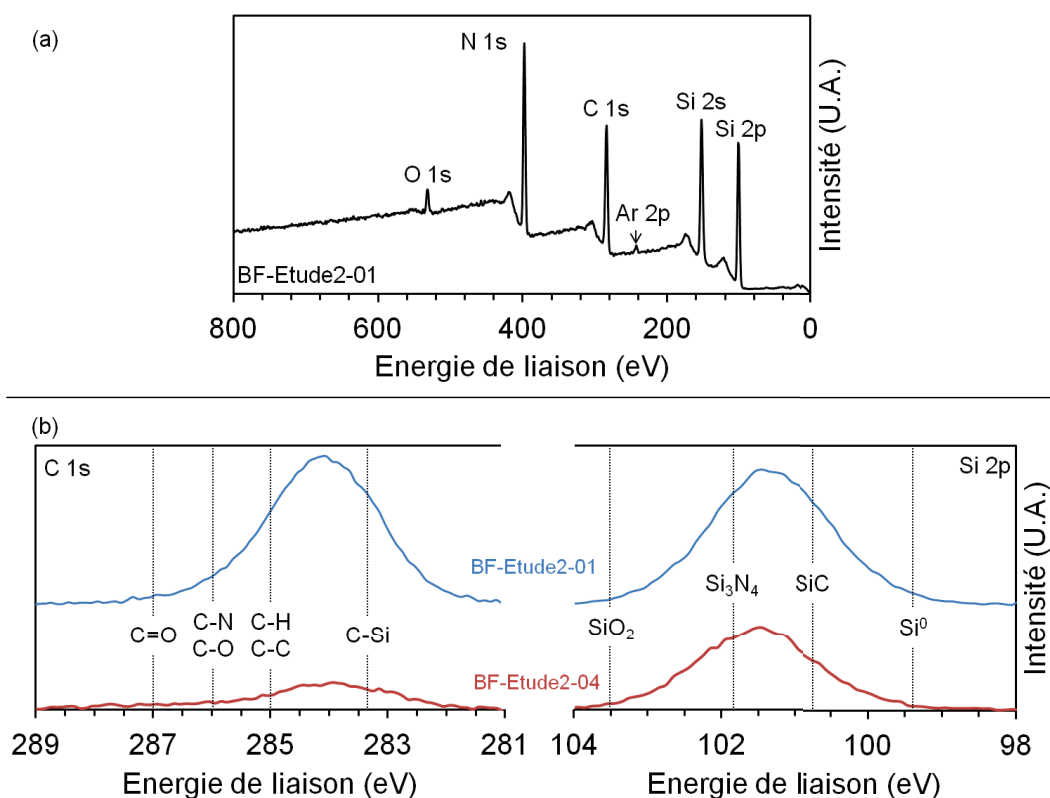


Figure 32 : Spectre XPS de films minces a-SiC_xN_y:H : (a) Visualisation de l'ensemble des pics de photoélectrons, (b) spectres hautes résolutions des pics de photoélectrons C 1s et Si 2p.

Les valeurs des pourcentages atomiques des éléments Si, C, N et O ($\pm 5\%$) sont présentées dans le Tableau 13 pour la série d'échantillons BF-Etude2-01 à 04.

Tableau 13 : Valeurs de la densité électronique, massique et des pourcentages atomiques des éléments Si, C, O et N pour les échantillons BF-Etude2-01 à 04.

	P_{NH_3} (μbar)	Densité électronique (mol/cm^3)	Densité massique (g/cm^3)	Si:C:N:O (%)
BF-Etude2-01	59	$0,84 \pm 0,04$	1,65	40:33:25:2
BF-Etude2-02	121	$0,89 \pm 0,04$	1,74	42:26:30:3
BF-Etude2-03	211	$0,90 \pm 0,04$	1,76	42:19:34:4
BF-Etude2-04	414	$0,95 \pm 0,04$	1,86	42:12:37:9

La proportion d'azote dans les dépôts augmente avec la pression partielle en ammoniac dans la phase gazeuse (P_{NH_3}) lors de la synthèse, tandis que la proportion de carbone diminue.

Il apparaît que le rapport $[N]/[C]$ des films minces déposés varie linéairement avec le rapport $[N]/[C]$ caractéristique de la composition de la phase gazeuse lors du dépôt (Figure 33).

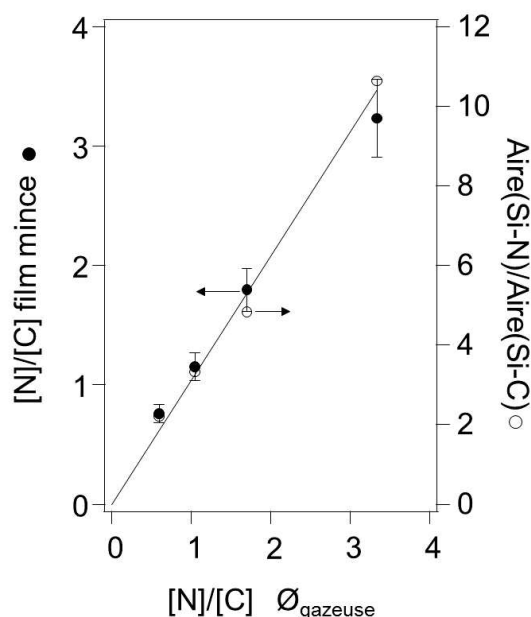


Figure 33 : Evolution du ratio atomique $[N]/[C]$ dans les films et du ratio des aires des pics d'absorbance IRTF correspondants en fonction de ratio $[N]/[C]$ caractéristique de la composition de la phase gazeuse ($\phi_{gazeuse}$) lors de la synthèse.

Dans les dépôts, la proportion de Si, quant à elle, reste constante. De l'oxygène a également été détecté, ce qui peut provenir d'une contamination lors du dépôt ou d'une post-réaction avec l'oxygène et/ou l'eau contenus dans l'atmosphère une fois le dépôt retiré du réacteur (Guruvenket, et al., 2012) (Guruvenket, et al., 2011) (Bulou, et al., 2012). Sa teneur ($< 10\%$) qui augmente avec la pression d'ammoniac reste faible pour des dépôts PECVD réalisés dans notre réacteur BF ainsi que dans la littérature à $T < 400^{\circ}\text{C}$ (Guruvenket, et al., 2011) (Jedrzejowski, et al., 2004).

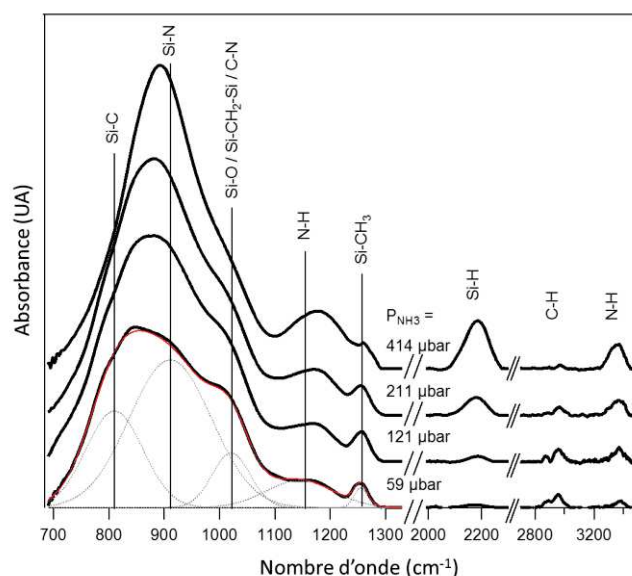


Figure 34 : Spectres d'absorbance IRTF des films a-SiC_xN_y:H en fonction de P_{NH3}. Un exemple de décomposition pour BF-Etude2-01.

Les spectres IRTF correspondant aux échantillons BF-Etude2-01 à 04 sont présentés sur la Figure 34. Les spectres présentent les mêmes bandes identifiées dans la 1^{ère} étude paramétrique (influence de la température de dépôt - Partie 3.1.1). De ces spectres peuvent être notamment déduits le rapport [N]/[C] et la concentration [H]. La position du maximum d'intensité du massif principal se décale progressivement vers les nombres d'ondes plus élevés (de 849 à 893 cm⁻¹) lorsque P_{NH3} augmente, comme le montre la Figure 34. Ce changement est associé à l'évolution des quantités respectives de liaisons N-Si et C-Si dont les fréquences d'élongation sont respectivement centrées aux environs de 800 et 900 cm⁻¹. Afin de quantifier cette évolution, le massif a été décomposé à l'aide de cinq pics de forme gaussienne dont les caractéristiques sont listées dans le Tableau 14. Un exemple typique de décomposition est présenté dans la Figure 34 pour le spectre IRTF d'un échantillon synthétisé avec une P_{NH3} égale à 59 μbar.

Le rapport des aires des bandes d'élongation Si-N / Si-C ainsi déterminé a été tracé en fonction du rapport des concentrations atomiques [N]/[C] déduite de l'analyse XPS sur la Figure 33. En considérant que l'aire des pics IRTF est proportionnelle aux concentrations des liaisons correspondantes, on tire l'équation suivante :

Équation 35
$$\text{Aire (Si-N)} / \text{Aire (Si-C)} = k \cdot [\text{Si-N}] / [\text{Si-C}]$$

où k est le rapport des sections efficaces des liaisons Si-N et Si-C.

Tableau 14 : Description des bandes d'absorption utilisées pour la décomposition du massif principal (700-1300 cm⁻¹) dans les spectres IRTF des films a-SiC_xN_y:H.

	P_{NH3} (μbar)	59	121	211	414
Si-C stretching	Intensité (u.a.)	9,5	8,7	6,2	3,1
	Position (cm ⁻¹)	810	813	807	777
	FWHM (cm ⁻¹)	121	135	120	102
Si-N stretching	Intensité (u.a.)	21	29	30	33
	Position (cm ⁻¹)	911	903	891	891
	FWHM (cm ⁻¹)	175	180	155	135
Si-CH₂-Si wagg/rock Si-O stretching	Intensité (u.a.)	3,6	3,8	6,3	7,6
	Position (cm ⁻¹)	1021	1021	1016	1011
	FWHM (cm ⁻¹)	81	83	99	107
N-H bending	Intensité (u.a.)	3,2	3,8	4,7	5,6
	Position (cm ⁻¹)	1145	1158	1162	1174
	FWHM (cm ⁻¹)	144	126	127	119
Si-(CH₃)_x bending	Intensité (u.a.)	0,5	0,6	0,5	0,3
	Position (cm ⁻¹)	1255	1258	1258	1264
	FWHM (cm ⁻¹)	28	29	28	25

La corrélation observée sur la Figure 33 entre les rapports [N]/[C] et [Si-N]/[Si-C] suggère que les deux atomes C et N sont principalement liés à des atomes de silicium.

On peut lier les rapports [Si-N]/[Si-C] et [N]/[C] en considérant des liaisons trivalentes pour N et tétravalentes pour C, on peut écrire :

Équation 36 **[Si-N] / [Si-C] = 3/4. [N] / [C]**

En considérant l'Équation 35 et l'Équation 36, ainsi que les données présentées dans la Figure 34, on peut estimer une valeur pour k de $4,3 \pm 0,5$. A partir d'une simple analyse des spectres IRTF, cette approche permet ainsi une estimation quantitative du rapport molaire [N]/[C] dans les films de type a-SiC_xN_y:H. Toutefois, il convient de souligner que les valeurs de k sont dérivées d'une corrélation empirique et qu'elles ne prennent pas en compte l'environnement local des liaisons Si-C ou Si-N. En prenant en compte que le rapport molaire [N]/[C] dans la phase gazeuse varie linéairement avec le rapport molaire [N]/[C] dans les films, la valeur k peut lier les rapports [Si-N]/[Si-C] avec [N]/[C] dans la phase gazeuse (en considérant des liaisons trivalentes pour N et tétravalentes pour C).

En plus des caractérisations chimiques, la réflectométrie des rayons X nous permet de déterminer la densité électronique (DE, mol.cm⁻³) des films minces (Tableau 13). Les valeurs de DE augmentent avec P_{NH3}, de 0,84 mol/cm⁻³ à 0,95 mol/cm⁻³, conformément à

l'augmentation du rapport $[N]/[C]$. En remontant à l'aide de l'absorbance (normalisée par l'épaisseur de la couche), l'analyse IRTF nous permet aussi de déterminer la concentration en liaison C-H, Si-H et N-H et donc la concentration en $[H]$. Plusieurs auteurs comme Connell et Lewis (Connell, et al., 1973) et King (King, et al., 2011) ont démontré que l'analyse IRTF est une technique fiable pour déterminer la concentration en $[H]$ dans des films minces. Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 12 et la Figure 34, les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons, contenant des H, sont N-H, C-H et Si-H situées à 3400-3200, 3000-2900 et 2160 cm^{-1} , respectivement. Cependant afin de quantifier les concentrations atomiques de $[H]$, il faut traiter les spectres IRTF non plus en termes d'absorbance mais en termes de coefficient d'absorbance. L'obtention de ce coefficient d'absorbance est dérivée du protocole décrit par Connell et Lewis (Connell, et al., 1973) et par King (King, et al., 2011). Cette méthode et les spectres associés seront détaillés en Annexe 2.

Afin d'obtenir une formulation de matériau, il est nécessaire de déterminer l'environnement proche des différents atomes composant le film PECVD. A partir de la position des pics obtenus en IRTF et selon les équations de Lucovsky (Lucovsky, 1979), la bande d'étirement Si-H observée à $2180 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à $\text{H-SiC}_v\text{N}_w$ ($v + w = 3$) et/ou $\text{H}_2\text{-SiC}_v\text{N}_w$ ($v + w = 2$). Le maximum de la bande d'absorption de N-H est situé à 3370 cm^{-1} ; de plus, aucun signal n'est détecté au-dessus de 3450 cm^{-1} , ce qui exclut la présence de groupe N-H_2 . La bande CH peut être décomposée en utilisant des gaussiennes (non représentées) centrées à 2849 ± 4 , 2889 ± 1 , 2936 ± 4 , 2960 ± 1 et $2997 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ attribuées à $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}_2$ sym., $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}_3$ sym., $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}_2$ asym., $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}_3$ asym., $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, respectivement. De toute évidence, des valeurs élevées de P_{NH_3} favorisent la formation des liaisons Si-H et N-H au détriment des liaisons C-H (Figure 34). Les intégrations des bandes relatives à C-H, N-H et Si-H sont représentées en fonction de P_{NH_3} sur la Figure 35.

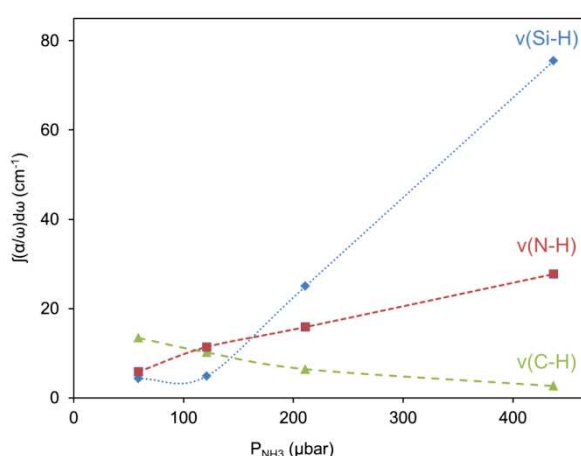


Figure 35 : Intégration des coefficients d'absorption des bandes C-H, N-H et Si-H en fonction de P_{NH_3} lors de la synthèse.

b. Formulation du matériau

Les mesures XPS et IRTF ont permis de mettre en évidence que les matériaux PECVD préparés sont composés de Si, C, N, O et H. Pour compléter cette étude, une description plus approfondie est nécessaire pour quantifier les concentrations des atomes et des liaisons chimiques. La densité électronique, donnée par la RRX, peut être exprimée en fonction des concentrations atomiques selon l'Équation 37 :

Équation 37
$$DE = [H] + 6.[C] + 7.[N] + 8.[O] + 14.[Si]$$

où [Si], [O] et [N] sont donnés par XPS et [H] peut être exprimée en fonction des concentrations des liaisons C-H, N-H et Si-H selon l'Équation 38 :

Équation 38
$$[H] = [C-H] + [N-H] + [Si-H]$$

Connaissant la section efficace d'absorption pour les bandes Si-H (King, et al., 2011), C-H (King, et al., 2011) et N-H (Bustarret, et al., 1988), les concentrations [C-H], [N-H] et [Si-H] ($\pm 15\%$) dans les dépôts BF-Etude1-01 à 04, ont été calculées (Figure 35) en intégrant leurs bandes d'absorption IR. Puis à l'aide de l'Équation 39, nous avons déterminé les concentrations des liaisons.

Équation 39
$$[Liaison_i] = \sigma_i \cdot f(n) \cdot \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

avec σ_i la section efficace d'absorption, ω le nombre d'onde, $f(n)$ un facteur correctif qui prend en compte le champ électrique local présent dans le solide. Dans le cas d'une couche transparente, il dépend de l'indice de réfraction n de la couche. Suivant les recommandations de King (King, et al., 2011), nous avons utilisé la théorie dite de Genzel et Martin qui donne :

Équation 40
$$f(n) = (1 + 2n^2)/(9n^3)$$

On prend les valeurs de n obtenues par ellipsométrie pour une longueur d'onde en adéquation avec l'étude de King, c'est-à-dire, $\lambda = 670$ nm (comprises entre 1,65 et 1,68 pour BF-Etude1-04 et BF-Etude1-01, respectivement). Le facteur correctif est alors compris entre 1,03 et 1,04.

On peut déterminer les concentrations des [Si-H], [C-H] et [N-H] (Figure 36). En supposant que la section efficace de la bande C-H ne change pas avec l'environnement chimique (King, et al., 2011) de l'atome de carbone, la décomposition du pic C-H permet de déterminer la proportion relative des groupements $C_{sp^3-H_3}$, $C_{sp^3-H_2}$ et C_{sp^2-H} (Figure 36). Les sections efficaces utilisées pour les calculs sont recensées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Valeurs des sections efficaces (K) utilisées pour le calcul des concentrations des liaisons C-H, N-H et Si-H.

Liaison	K (cm ⁻²)	Référence
Si-H	1,7 X 10 ²⁰	(King, et al., 2011)
C-H	8,5 X 10 ²⁰	(King, et al., 2011)
N-H	5,0 X 10 ²⁰	(Bustarret, et al., 1988)
C _{sp3} -H ₃	5,1 X 10 ²⁰	(Ristein, et al., 1998)
C _{sp3} -H ₂	4,0 X 10 ²⁰	(Ristein, et al., 1998)
C _{sp3} -H	4,9 X 10 ²⁰	(Ristein, et al., 1998)

Les concentrations des liaisons déduites sont présentées sur la Figure 36.

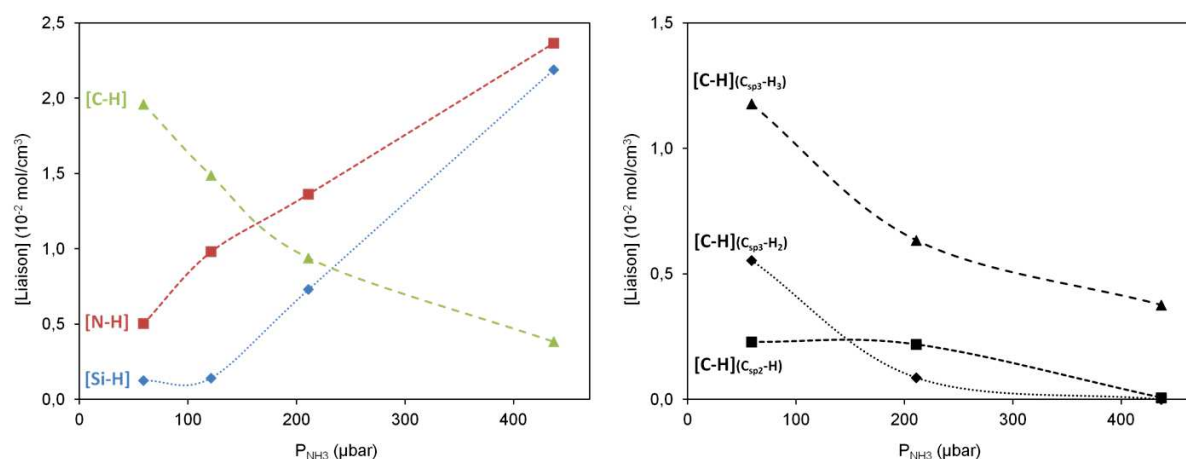


Figure 36 : Evolution des concentrations des liaisons C-H, N-H et Si-H (à gauche) et des trois composantes de C-H (à droite) en fonction de P_{NH3} lors de la synthèse.

A partir de l'Équation 38, la concentration atomique de H est déduite des concentrations des liaisons Si-H, N-H et C-H. Puis à partir de l'Équation 37 et des données obtenues par XPS, les concentrations atomiques des atomes « lourds » sont calculées. Les concentrations atomiques sont rapportées sur la Figure 37.

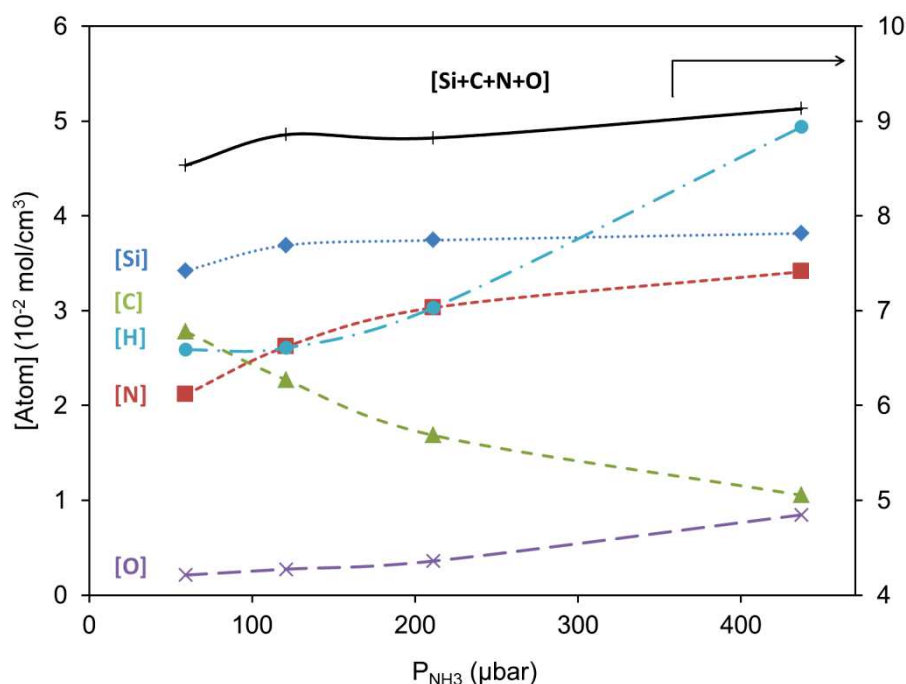


Figure 37 : Evolution des concentrations atomiques en fonction de P_{NH_3} lors de la synthèse.

On observe que la concentration totale en atomes "lourds" (Si + O + N + C) reste presque constante lorsque P_{NH_3} évolue, alors que la concentration [H] augmente d'un facteur ~ 2 avec P_{NH_3} . Cela conduit à une augmentation de la concentration atomique totale d'environ 25% pour BF-Etude1-01 par rapport à BF-Etude1-04. D'un point de vue macroscopique, ce phénomène peut être expliqué par l'incorporation d'hydrogène dans le réseau formé par les atomes "lourds", augmentant ainsi la densité atomique du matériau comme observé en RRX.

c. Modélisation

Les résultats expérimentaux ont fourni une description quantitative de la composition chimique des couches minces PECVD ; cependant une description microscopique de la structure manque toujours pour estimer la porosité. Les distances intermoléculaires peuvent être calculées en additionnant les rayons de Van der Waals de deux atomes constitutifs. Le matériau PECVD sera donc considéré comme un réseau de sphères se chevauchant et se recoupant selon la géométrie du réseau. En partant de ces considérations, nous avons réalisé un modèle moléculaire tridimensionnel de nos matériaux.

Depuis les travaux fondateurs de Zachariasen (Zachariasen, 1932), le modèle du réseau aléatoire continu (CRN pour Continuous Random Network) est appliqué pour fournir une représentation de matériaux amorphes covalents. Dans cette approche, le matériau est décrit par un réseau d'atomes parfaitement coordonnés. Initialement, les CRN étaient construits à la main en utilisant des artefacts physiques et en utilisant des conditions limites

ouvertes (Bell, et al., 1966). Ensuite, des procédures numériques ont été introduites pour la préparation de CRN avec cette fois des conditions aux limites périodiques (Wooten, et al., 1985). Actuellement, dynamique moléculaire et méthode *ab initio* sont combinées afin de générer des CRN et d'en déterminer les propriétés. Cette approche a été largement utilisée pour évaluer la structure de systèmes monoatomiques amorphes (C, Si) et biatomiques (SiO₂, SiH, SiC) (Mousseau, et al., 2004) (Valladares, et al., 2011). La microporosité de matériaux amorphes a également été étudiée en utilisant cette méthode (Romero, et al., 2010), en particulier pour des matériaux de type silice (Van Ginhoven, et al., 2005) et hybrides à base de silice (Chang, et al., 2010) (Chang, 2012). Cependant, aucun résultat n'a été rapporté pour des matériaux contenant différents groupements chimiques de type a-SiCN:H. Nous nous sommes limités dans ce travail à une approche avec des conditions aux limites ouvertes. Cette approche ne permet ni une description statistique de la distribution de la taille de pores ni de la topologie du réseau de pores ; cependant elle doit fournir de façon satisfaisante une première description à l'échelle moléculaire du matériau étudié.

Deux *clusters* atomiques (C1 et C4) dont les compositions correspondent aux types de BF-Etude1-01 et BF-Etude1-04, ont été construits en utilisant l'interface graphique Gabedit (Allouche, 2011). Ces *clusters* de ~180 atomes ont été obtenus en respectant les conditions suivantes :

- La proportion de liaisons pendantes a été considérée comme négligeable. Par exemple, des mesures de résonnance électron-spin sur des films de type a-Si:H, a-C:H et a-SiC:H ont montré que la densité d'électrons non-appariés est inférieure à 1% de la densité des liaisons et des atomes (Yokoyama, et al., 1981) (Barklie, et al., 2000) (Morimoto, et al., 1982).
- Les résultats expérimentaux indiquent que les atomes de silicium forment des liaisons avec les motifs : C, N, O, H, NH, CH, CH₂ et CH₃. Les CRN dérivés devraient donc avoir la formule générale : $\text{SiC}_{x_1}\text{N}_{x_2}\text{O}_{x_3}\text{H}_{x_4}(\text{NH})_{x_5}(\text{CH})_{x_6}(\text{CH}_2)_{x_7}(\text{CH}_3)_{x_8}$ dans laquelle l'ensemble des valeurs de x_i doit être cohérente avec la règle de l'octet exprimée par $\sum v_i \cdot x_i = 4$ (avec v_i le nombre de liaisons covalentes formées dans le groupe i). Pour BF-Etude1-01 et BF-Etude1-04, $\sum v_i \cdot x_i$ est légèrement supérieur à 4 (4,5 et 4,1, respectivement). Cette différence révèle une surestimation de la valence de Si. Pour se conformer à la règle de l'octet, les liaisons chimiques entre les atomes de C, N et O ont été introduites.

La géométrie des *clusters* a été optimisée à l'aide du logiciel GAMESS (Schmidt, et al., 1993). En raison de la taille du cluster, les calculs ont été effectués à l'aide de potentiels semi-empiriques (AM1) (Figure 38). La relaxation des clusters a été menée jusqu'à ce que les forces interatomiques atteignent des valeurs inférieures à 50 meV.Å⁻¹.

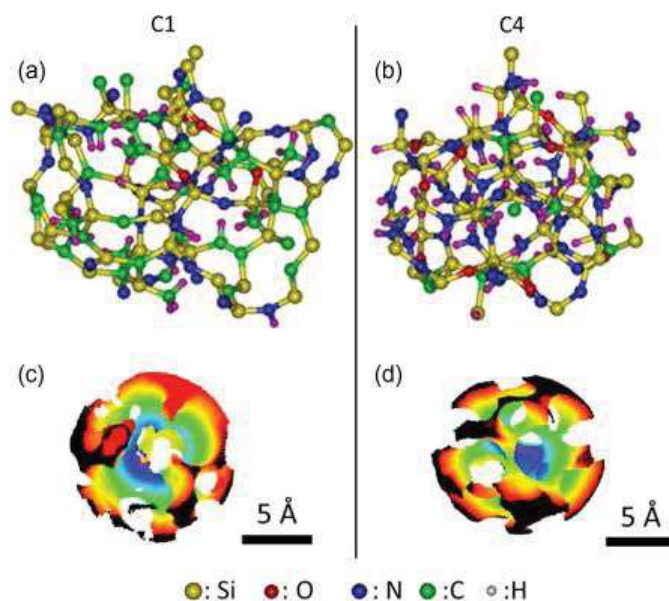


Figure 38 : Modèles de clusters C1 (a) et C4 (b) et les volumes de pores correspondant (c-d) (les sphères ont un diamètre de 11Å et les couleurs varient en fonction de la distance radiale).

La densité électronique des *clusters* C1 et C4 ont été estimées à $0,85 \pm 0,03 \text{ mole/cm}^3$ et $1,03 \pm 0,03 \text{ mol/cm}^3$, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées expérimentalement : BF-Etude2-01 (synthèse à T_{amb}), $DE = 0,84 \pm 0,04 \text{ mol/cm}^3$ et BF-Etude2-04 (synthèse à 150°C), $DE = 0,95 \pm 0,04 \text{ mole/cm}^3$. Il convient de souligner que, même si l'approche cluster n'est certainement pas suffisante pour fournir une bonne description structurale, elle suffit pour décrire la composition chimique et la densité électronique des matériaux PECVD.

Dans la suite de l'étude, un lien entre cette approche et les performances des membranes associées sera fait.

3.1.3 Conclusion

Ce chapitre était dédié aux résultats des caractérisations physico-chimiques des matériaux obtenus en réacteur BF, et notamment à l'étude de l'influence de différents paramètres du procédé de dépôt sur ces matériaux.

Dans un premier temps, l'influence de la température de synthèse a été abordée. Le dépôt obtenu à température ambiante présente une structure de polymère-plasma alors que les dépôts obtenus à plus haute température (150 et 300°C) présentent une structure plus inorganique et amorphe. Cette différence a pour conséquence un vieillissement rapide de l'échantillon synthétisé à température ambiante sous air à l'opposé de celui déposé à 300°C (stable après 20 jours).

Le deuxième sous chapitre portait sur l'influence de la composition gazeuse lors de la synthèse des dépôts PECVD. Plusieurs couches ont été réalisées avec des pressions de NH_3 variant de 60 à 400 mbar. Dans un premier temps, il a été prouvé que le rapport atomique $[\text{N}] / [\text{C}]$ dans les films peut être mesurée par une simple analyse IRTF à l'aide d'une relation de proportionnalité simple. Une corrélation a été aussi faite entre le rapport atomique $[\text{N}] / [\text{C}]$ dans les films et ce même rapport atomique dans la phase gazeuse. Dans un second temps, la combinaison des mesures XPS, IRTF et RRX a permis une évaluation précise de la concentration atomique, des liaisons chimiques et des fragments chimiques contenus dans les films minces de type $\text{a-SiC}_x\text{N}_y(\text{O})\text{:H}$. Sur la base de ces résultats expérimentaux, le modèle CRN a été utilisé pour visualiser un modèle moléculaire de ces films. Nous avons démontré que cette approche est bénéfique pour décrire la composition chimique et la densité électronique des matériaux.

Dans le chapitre suivant, les propriétés de transport de gaz de ces différentes membranes seront étudiées et nous ferons le lien entre ces propriétés et la structure des matériaux discutée dans ce chapitre.

Chapitre 3.2 : Propriétés de transport de gaz des membranes

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les caractérisations physico-chimiques des dépôts préparés par PECVD dans le réacteur BF. Cette analyse a permis de construire des modèles moléculaires décrivant ces matériaux.

Le chapitre qui suit sera lui dédié à l'étude des performances en terme de transport de gaz de ces couches minces déposées sur supports poreux.

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent des couches déposées sur des supports plans asymétriques Fraunhofer (décrits dans la partie 2). Les essais ont porté sur une série de 6 échantillons (Tableau 11 – BF-Etude2-05 à 10) réalisés en faisant varier la pression partielle de NH_3 (47-396 μbar) lors du dépôt.

Dans un premier temps, une étude de la morphologie des couches déposées sur support membranaire sera présentée.

Puis les résultats des mesures de perméance en gaz pur réalisées à des températures dans la gamme $T_{\text{amb}}-150^\circ\text{C}$ seront décrits, ce qui permettra de déterminer les conditions de dépôt optimales en termes de perméances à l'hélium et de sélectivités idéales $\alpha^*\text{He}/\text{N}_2$ et $\alpha^*\text{He}/\text{CO}_2$. Enfin, les résultats des mesures de perméance réalisées jusqu'à 400°C seront présentés.

3.2.1 Morphologie des membranes

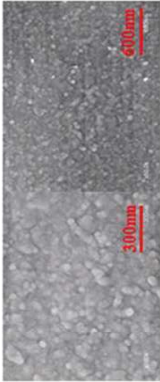
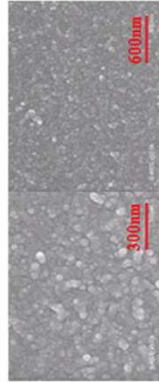






Une étude par MEB a permis de visualiser la morphologie et l'homogénéité des couches PECVD déposées sur support membranaire. Les images en coupe et en surface pour les échantillons BF-Etude2-05, 06, 07 et 10 sont rassemblées dans le Tableau 16. Ces échantillons ont été synthétisés avec différentes pressions en NH_3 et sont représentatifs de l'ensemble des pressions utilisées. Les différentes images MEB des échantillons ne présentent pas beaucoup de différences. Les dépôts semblent uniformes, réguliers et présentent une bonne adhérence sur le substrat (pas de délamination couche – substrat lors de la préparation pour le MEB), ce qui est encourageant pour l'obtention de bonnes propriétés de transport de gaz.

En considérant les observations des dépôts en coupe, il y a une variation de l'épaisseur des dépôts de l'ordre de 20 nm pour chaque échantillon. Cette variation s'explique par la difficulté à identifier les limites de la couche avec précision. Des analyses ellipsométriques ont été réalisées en parallèle sur des dépôts préparés sur des wafers de silicium, synthétisés en

même temps que les membranes sur support céramique. Les épaisseurs observées par imagerie MEB (local) et par ellipsométrie (moyenne) sont du même ordre de grandeur.

En considérant les observations des dépôts en surface, un aspect granuleux est observé pour tous les échantillons. La couche synthétisée étant très mince, la granularité observée en surface semble être la réplique de la granularité du support en alumine.

Tableau 16 : Images MEB des dépôts PECVD réalisés à 300°C sur support céramique poreux.

Image de la surface				
Image de la coupe				
Epaisseur en nm (MEB sur Al ₂ O ₃)	40-60	50	40-60	30-50
Epaisseur en nm (ellipsométrie sur Si)	46	40	47	33
P _{H₂} (μbar)	62	112	183	342
Echantillon	BF-Etude2-05	BF-Etude2-06	BF-Etude2-07	BF-Etude2-10

3.2.2 Transport de gaz dans la gamme T_{amb} à 150°C

Des mesures de perméance en gaz pur à des températures dans la gamme T_{amb} -150°C ont été réalisées sur les échantillons BF-Etude2-05 à 10. Ces échantillons ont été synthétisés avec différentes pressions en NH_3 . Nous commencerons par une étude de la perméance de He, N_2 et CO_2 sur la gamme de température T_{amb} à 150°C et les sélectivités idéales qui en découlent. Ensuite, les éventuels défauts de la membrane seront mis en évidence et enfin l'énergie d'activation du transport de He sera calculée.

a. Perméances et sélectivités idéales dans la gamme T_{amb} à 150°C

La Figure 39 présente les perméances à He, N_2 et CO_2 , typiquement obtenues en fonction de la température pour une pression transmembranaire (ΔP) de 3 bar. On prend ici l'exemple de BF-Etude2-07. Dans la gamme T_{amb} -150°C, la perméance à l'He croît de plus d'un ordre de grandeur avec la température, ce qui est caractéristique d'un transport majoritairement thermiquement activé. La perméance maximale est de $3.10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ à 150°C. En revanche, la perméance à N_2 décroît de 8 % sur la même plage de températures. C'est le comportement attendu pour une membrane dont la plupart des pores ont une taille inférieure au diamètre cinétique de N_2 (364 pm). Le transfert de N_2 à travers les plus gros pores (ceux ayant une taille supérieure au diamètre cinétique de N_2) est visqueux car la perméance diminue lorsque la température augmente (la viscosité du gaz diminue avec la température). La perméance au CO_2 est multipliée par 4 dans l'intervalle T_{amb} -150°C. Même si le diamètre cinétique de ce dernier (330 pm) est légèrement inférieur à celui de N_2 , le transport de CO_2 à basse température n'est pas meilleur. De plus, il est thermiquement activé.

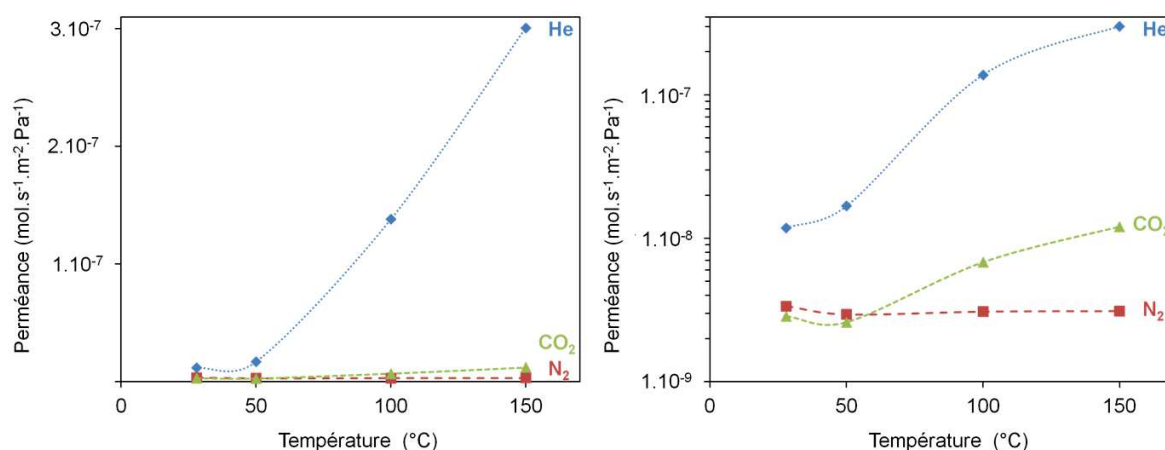


Figure 39 : Evolution en fonction de la température des perméances de BF-Etude2-07 pour He, N_2 et CO_2 (à gauche : perméances en échelle linéaire, à droite : perméances en échelle logarithmique) (Mesures à $\Delta P = 3$ bar).

La Figure 40 présente les sélectivités idéales $\alpha_{\text{He/N}_2}^*$ et $\alpha_{\text{He/CO}_2}^*$, obtenues pour le même échantillon, en fonction de la température (à $\Delta P = 3$ bar). $\alpha_{\text{He/N}_2}^*$ et $\alpha_{\text{He/CO}_2}^*$, de l'ordre de 5 à T_{amb} , augmentent fortement avec la température et atteignent à 150°C des valeurs de 97 et 25, respectivement. Cette augmentation est principalement due à la forte activation thermique du transport de He à travers la membrane et est caractéristique du comportement d'un tamis moléculaire.

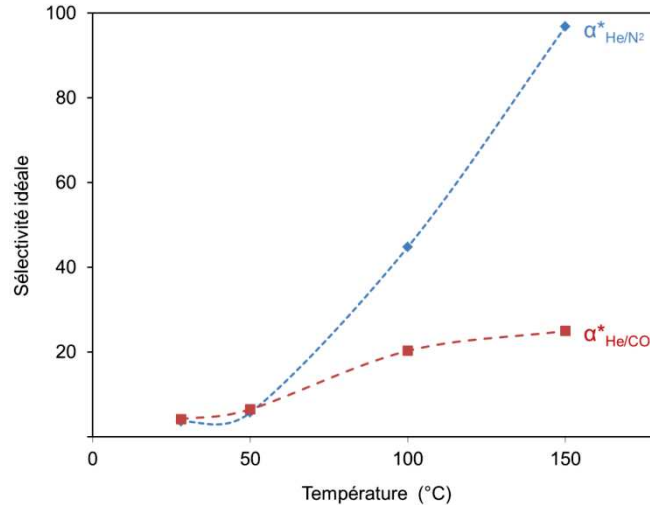


Figure 40 : Evolution en fonction de la température des sélectivités idéales $\alpha_{\text{He/N}_2}^*$ et $\alpha_{\text{He/CO}_2}^*$ de la membrane BF-Etude2-07 (Mesures à $\Delta P = 3$ bar).

b. Evaluation des défauts dans la membrane

Dans une membrane microporeuse, le mécanisme de transport de gaz dominant est la diffusion microporeuse. Selon l'Équation 41 (rappel de la Partie 1), la perméance des gaz, dans ce cas, doit être indépendante de ΔP .

Équation 41

$$\Pi_m = \frac{2.r.\varepsilon}{3.\tau.\theta_m.L} \sqrt{\frac{8}{\pi.R.T.M}} \cdot e^{-E_a/kT}$$

La perméance d'une membrane microporeuse présentant des défauts, de dimensions typiquement supérieures au diamètre cinétique des molécules, peut s'écrire comme la somme d'une contribution (paramètre b dans l'Équation 42) indépendante de ΔP traduisant le transport de type Knudsen et la diffusion microporeuse et d'une contribution proportionnelle à ΔP , traduisant le transport de gaz par un flux visqueux à travers les défauts :

Équation 42

$$\Pi = a \Delta P + b$$

Obtenir une membrane aux performances optimales en terme de sélectivité nécessite de réduire au maximum les défauts et donc de minimiser le terme a de l'Équation 42. Afin de déterminer si la membrane présente des défauts, des mesures de perméances ont été faites

pour différents ΔP . Dans le cas de BF-Etude2-07, nous obtenons les résultats présentés sur la Figure 41.

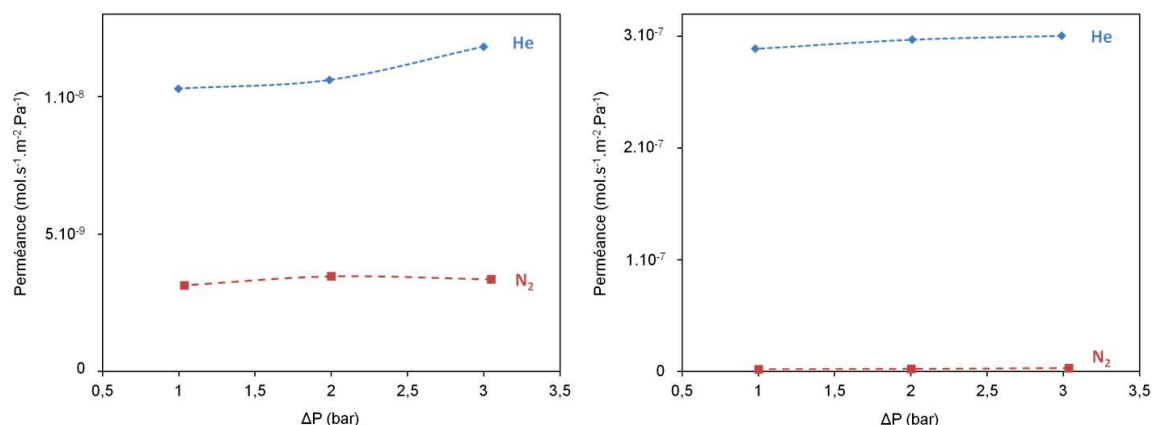


Figure 41 : Evolution en fonction de la pression transmembranaire des perméances de He et N_2 à T_{amb} (gauche) et 150°C (droite) pour BF-Etude2-07.

La pente a et l'ordonnée à l'origine b sont déduits par régression linéaire pour les gaz He et N_2 et pour les températures T_{amb} et 150°C . A partir des valeurs de a et de b données dans le Tableau 17, nous avons calculé la contribution du flux visqueux ($a.\Delta P$) à la perméance totale de la membrane.

Tableau 17 : Paramètres a et b pour He et N_2 à T_{amb} et 150°C (BF-Etude2-07).

Température	Gaz	a ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{bar}^{-1}$)	b ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$)
T_{amb}	He	$7,7.10^{-10}$	$9,4.10^{-9}$
	N_2	$1,1.10^{-10}$	$3,1.10^{-9}$
150°C	He	$5,8.10^{-9}$	$2,8.10^{-7}$
	N_2	$4,9.10^{-10}$	$1,6.10^{-9}$

A température ambiante, dans le cas de He, le flux visqueux correspond à seulement 20% du flux total même avec une pression transmembranaire $\Delta P = 3$ bar. Le transport de l'He à travers des défauts n'est donc pas majoritaire. La contribution du flux visqueux au transport de N_2 est inférieure à 10% à $\Delta P = 3$ bar. A température ambiante, nous pouvons donc en conclure que la membrane est essentiellement ultra-microporeuse ; la présence de quelques rares « défauts » mésoporeux ou supermicroporeux permet d'expliquer le faible passage de N_2 .

A 150°C, dans le cas de He, le flux visqueux représente moins de 6% du flux total. Cette forte diminution de la contribution du flux visqueux à haute température est due à l'activation thermique du transport de He. A l'opposé, une forte augmentation de la contribution visqueuse est observée dans le cas de N₂ qui passe de moins de 10% à près de 50 % lorsque la température augmente de T_{amb} à 150°C. Le transport de N₂ à 150°C se fait donc essentiellement par des « défauts ».

c. Détermination de l'énergie d'activation du transport microporeux de He

Il est possible de déterminer l'énergie d'activation E_a du transport de He à travers la membrane. En effet, la contribution microporeuse de la perméance suit une loi d'Arrhenius (Équation 41). A partir de la courbe $\ln \Pi = f(1/RT)$ présentée sur la Figure 42, l'énergie d'activation du transport de He à travers la membrane BF-Etude2-07 a été déterminée. Du fait que la contribution visqueuse est faible, la linéarité de la courbe $\ln(\Pi_{He})$ vs $1/RT$ est en accord avec l'Équation 41 et donc avec un transport activé de l'He. L'énergie d'activation obtenue pour le transport de He est de $\sim 29 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ce résultat est cohérent à ceux obtenus par W. Kafrouni qui indique 30 kJ.mol^{-1} pour un matériau de type a-SiC_xN_y:H obtenu par PECVD. Le fait que l'énergie d'activation du transport de He soit plus importante que celle d'un réseau de silice classique (17 kJ.mol^{-1}) peut s'expliquer par la réduction de la taille des mailles du réseau, cette réduction étant due à l'intégration de carbone et d'azote dans le réseau.

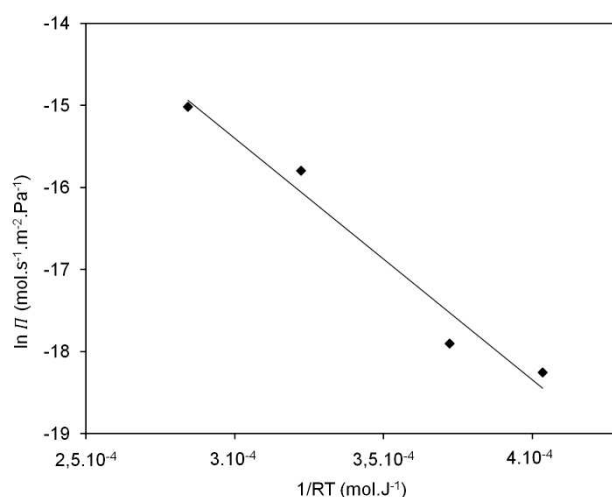


Figure 42 : Evolution en fonction de $1/RT$ de Π_{He} pour BF-Etude2-07 (Mesures à $\Delta P = 3 \text{ bar}$).

3.2.3 Evolution des propriétés de transport de gaz des membranes en fonction de la pression partielle de NH_3

Le sous-chapitre précédent était consacré à l'étude spécifique des propriétés de transport gazeux de l'échantillon BF-Etude2-07. Dans ce sous-chapitre, l'ensemble des membranes, synthétisées à différentes pressions en NH_3 (dans la gamme 47-396 μbar), est caractérisée en transport de gaz à une température de 150°C et une $\Delta P = 3$ bar. On se place donc dans le cas où les « défauts » sont maximisés.

La Figure 43 présente les résultats de perméances et de sélectivités idéales correspondantes $\alpha^*_{\text{He}/\text{N}_2}$ et $\alpha^*_{\text{He}/\text{CO}_2}$. A la température d'étude (150°C), les membranes réalisées pour des pressions partielles de NH_3 inférieures à 200 μbar présentent une perméance à He supérieure à $3.10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ et une sélectivité idéale He/ N_2 supérieure à 80. Les membranes obtenues avec des pressions partielles de NH_3 supérieures à 200 μbar présentent en revanche une perméance à He plus faible, de l'ordre de $5.10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$, et une sélectivité idéale He/ N_2 également plus faible, < 20 .

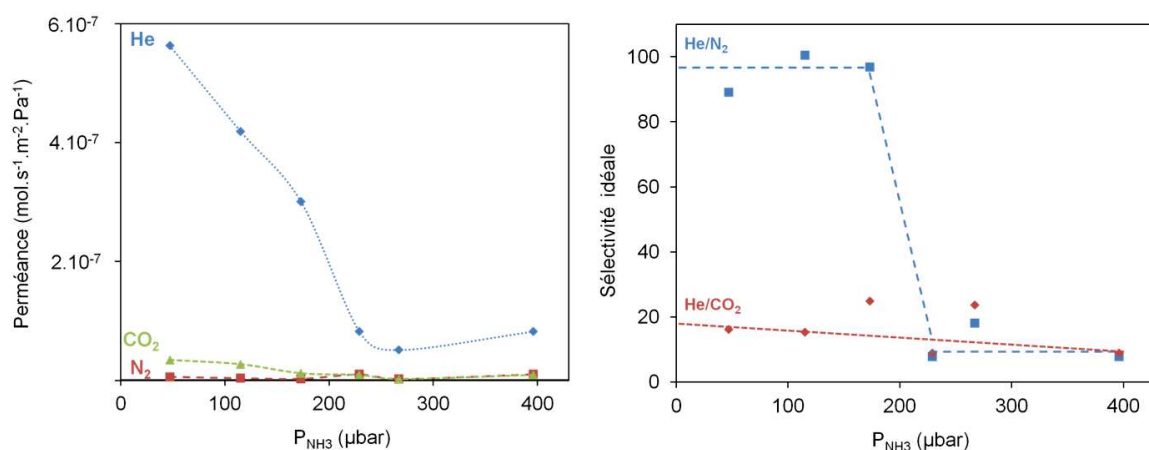


Figure 43 : Evolution en fonction de la pression partielle de NH_3 lors du dépôt des perméances de He, N_2 et CO_2 (à gauche) et des sélectivités idéales He/ N_2 et He/ CO_2 (à droite) (Mesures à 150°C et $\Delta P = 3$ bar).

3.2.4 Mesures de transport de gaz à haute température (400°C)

Au vu des résultats probants des mesures réalisées à 150°C (présentées dans le paragraphe précédent), nous avons poussé les mesures de perméation à des températures supérieures à 150°C . Ces mesures ont été menées en utilisant au sein de la cellule de perméation des joints en graphite à la place de joint en silicone (dont la stabilité mécanique est insuffisante au-dessus de 200°C en utilisation prolongée). Du fait des difficultés expérimentales liées à l'emploi de ces joints graphites (plasticité médiocre conduisant

notamment à la rupture des membranes lors de l'opération de fermeture et serrage de la cellule), seule la membrane présentant la meilleure sélectivité idéale He/N₂ a été testée.

Afin de réaliser ces mesures, une nouvelle membrane a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celle utilisée pour la synthèse de BF-Etude2-06 (membrane avec des performances aux gaz optimales). Pour limiter les efforts mécaniques s'exerçant sur la membrane à haute température, les mesures ont été réalisées à $\Delta P = 2$ bar. Les résultats de perméances obtenus sont présentés sur la Figure 44. Comme cela a déjà été observé précédemment (voir sous chapitre 3.2.2), la perméance à He augmente avec la température jusqu'à 400°C alors que les perméances à N₂ et CO₂ évoluent peu. La perméance à He atteint $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol.s⁻¹.m⁻².Pa⁻¹ à 400°C avec des sélectivités idéales $\alpha^*_{He/N_2} = 122$ et $\alpha^*_{He/CO_2} = 46$ (Figure 45). Il est à noter que les sélectivités idéales à 150°C mesurées ici (avec des joints en graphite) sont plus faibles que celles mesurées avec un joint silicone pour l'échantillon préparé dans des conditions identiques et présentées dans la sous-partie précédente. En effet, nous obtenons ici une sélectivité idéale α^*_{He/N_2} de 65 à 150°C, alors qu'une valeur de 100 avait été obtenue précédemment. Cet écart peut s'expliquer par une moindre qualité de cette seconde membrane (défauts liés au support commercial ou au dépôt PECVD) ou par l'état de surface des joints en graphite conduisant à une étanchéité moindre (contribution visqueuse plus importante). Il est ici difficile d'élucider la question du fait de la difficulté de reproduire les mesures avec ces joints graphites. A 400°C, nous obtenons des sélectivités idéales de 120 pour He/N₂ et 46 pour He/CO₂. Il faudrait passer aux supports tubulaires pour réaliser des mesures reproductibles à $T > 150^\circ\text{C}$. La conclusion importante que l'on peut tirer de ces mesures est le fait que les membranes PECVD que nous avons synthétisées à 300°C fonctionnent de façon relativement stable jusqu'à 400°C.

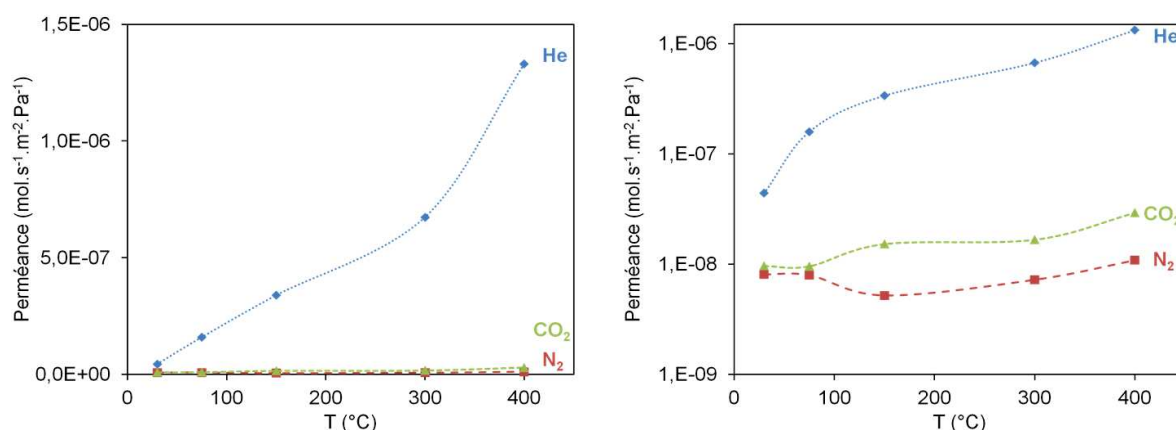


Figure 44 : Evolution en fonction de la température des perméances de He, N₂ et CO₂ (à gauche : perméances en échelle linéaire, à droite : perméances en échelle logarithmique) (Mesures à $\Delta P = 2$ bar).

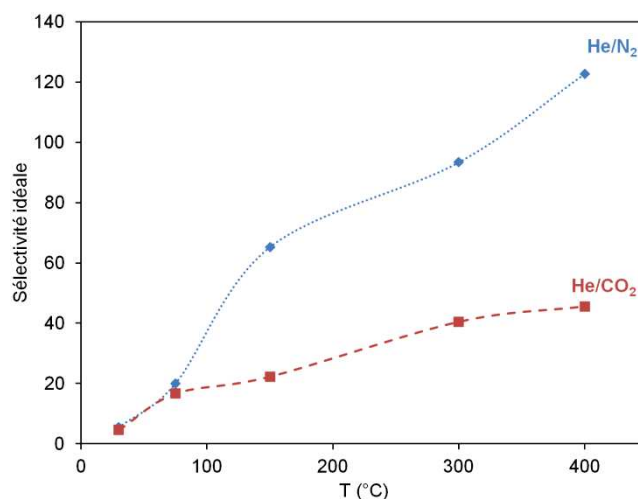


Figure 45 : Evolution en fonction de la température des sélectivités idéales He/N₂ et He/CO₂ (Mesures à $\Delta P = 2$ bar).

3.2.5 Relations structure-propriétés

Dans le sous chapitre 3.1.2, nous avons étudié l'influence de la pression partielle en NH₃ sur les paramètres physico-chimiques des dépôts PECVD. Les propriétés de transports gazeux de ces dépôts ont été décrites dans les sous chapitre 3.2.3. L'objectif de la partie qui suit est d'approfondir la compréhension des liens structure/propriétés pour cette classe de matériaux. Au vu des résultats de perméance, nous pouvons dire que deux comportements se distinguent. Pour des pressions partielles de NH₃ supérieures à 200 μbar , les dépôts présentent des spectres IRTF qui prouvent que les matériaux présentent peu de bouts de chaîne de type Si-CH₃ et une forte proportion d'azote (rapport N/C fort). De plus, les résultats obtenus par RRX et ellipsométrie montrent que, dans cette gamme de pression, la densité électronique des dépôts est plus importante pour une forte dilution en NH₃. Ces observations sont confirmées par l'augmentation de la densité atomique calculée lorsque P_{NH_3} augmente. Parallèlement les membranes obtenues dans ces conditions de dépôt présentent des perméances à He ($< 1.10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$) et des sélectivités idéales He/N₂ (< 20) relativement faibles.

Pour des pressions partielles de NH₃ inférieures à 200 μbar , les dépôts présentent des spectres IRTF caractéristiques de matériaux contenant plus de bouts de chaîne de type Si-CH₃ (identification des motifs C-H et Si-CH₃ en IRTF) et une faible proportion d'azote (rapport N/C plus faible). Les résultats de RRX, d'ellipsométrie et la faible concentration atomique des couches suggèrent que la densité des dépôts obtenus est plus faible. Parallèlement les membranes obtenues dans ces conditions de dépôt présentent des perméances à He ($> 2.10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$) et des sélectivités idéales He/N₂ (~ 90) relativement élevées.

Ces observations ont abouti à une modélisation, certes simpliste mais néanmoins pertinente, de la structure moléculaire des deux types d'échantillons. L'analyse des *clusters*

obtenus a permis une première approche de la porosité au sein de ces matériaux PECVD. Nous avons calculé la porosité de ces matériaux en considérant un volume poreux défini comme la différence entre le volume total du système et le volume de Van der Waals du modèle moléculaire (Chang, et al., 2011). Nous avons représenté sur la Figure 38 le volume poreux de sphères incluses dans les *clusters* C1 et C4. Les porosités atteignent respectivement dans ces clusters 22% et 14%. La tendance associée à la diminution de la porosité lorsque P_{NH_3} augmente, correspond aux résultats expérimentaux montrant une augmentation de la concentration atomique et de la densité électronique. L'analyse du volume poreux de C1 et C4 montre que C1 présente des cavités pouvant accueillir des atomes de He (diamètre cinétique = 26 nm) mais pas des molécules de N_2 (diamètre cinétique = 36,4 nm). A l'opposé, la taille des cavités de C4 est trop petite pour accueillir l'un des deux gaz. Cette différence de structure est en accord avec les différences en terme de propriétés de transport de gaz ; en effet C1 se comporte comme un tamis moléculaire alors que C4 se comporte comme une barrière aux gaz, même vis à vis de He. De plus, les cavités de C1 remplissent les critères théoriques énoncés par Takaba et al. (Takaba, et al., 2004). En effet, le rapport entre la taille des pores et le diamètre de He est estimé entre 1,1 et 1,3 : valeur pour laquelle le transport du gaz doit être thermiquement activé.

Le modèle moléculaire permet une description des pores en accord avec les résultats de perméation trouvés. Le modèle semble donc crédible et constitue à notre connaissance une première description moléculaire 3D de ce type de matériau.

Cette étude est donc un net progrès. En effet nous pensions à tort qu'*a priori* si la sélectivité He/ N_2 était faible, c'était parce que le réseau était trop lâche et laissait passer He et N_2 (tel un polymère). En fait si la sélectivité He/ N_2 est faible c'est que le réseau est trop dense et ne laisse passer aucun gaz, même pas He et *a fortiori* H_2 .

Conclusion

La première étape de ce travail était d'étudier les membranes synthétisées de type $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$ par PECVD dans un réacteur basse-fréquence. Ces membranes devaient avoir des performances de transport au gaz en accord avec le cahier des charges du projet ($\pi_{\text{H}_2} = 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2) = 50$ à 400°C).

Afin d'atteindre cet objectif, différentes études paramétriques ont été menées notamment une étude du matériau en fonction de la température du substrat lors de la synthèse mais aussi une étude de la variation de la pression de NH_3 lors de la synthèse. Ces deux études ont permis d'obtenir un panel d'échantillons représentatif des types de matériaux qu'il est possible de synthétiser avec le réacteur BF. Les caractérisations physico-chimiques des matériaux a permis de démontrer l'intérêt de synthétiser les échantillons à 300°C . En effet, des

températures de synthèse trop faibles ne permettent pas une stabilité chimique des échantillons dans le temps, même dans des conditions dites « douces » (à l'ambiante). Il a également été mis en évidence qu'en fonction de la pression en NH_3 lors de la synthèse, le matériau évolue. En effet, des structures différentes ont été obtenues, traduites par deux types de clusters modélisés sur la base des résultats des caractérisations physico-chimiques.

Le dernier chapitre de cette partie portait sur l'étude des performances des membranes vis-à-vis du transport de différents gaz He , N_2 et CO_2 pour différentes températures (de la température ambiante à 150°C). Nous avons déduit de cette étude que les membranes sont réparties en deux familles : la première, obtenue à partir d'une faible pression en NH_3 lors de la synthèse, affiche de fortes perméances à l' He et des sélectivités idéales He/N_2 et He/CO_2 élevées ; la deuxième, obtenue à partir d'une forte pression en NH_3 lors de la synthèse, présente des performances inverses c'est-à-dire, des perméances à l' He et des sélectivités idéales He/N_2 et He/CO_2 faibles. Ce phénomène a été expliqué par le fait que l'apport de N dans la structure du matériau favorise une réduction de la taille des mailles du réseau, ce qui a pour conséquence de ne laisser passer aucun gaz, He inclus. Suite à cela, les performances en transport gazeux de la membrane optimisée ont été déterminées à 400°C (température du mélange gazeux en milieu industriel). Une perméance à He de $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ et une sélectivité He/CO_2 de 46 ont été obtenues.

Ces résultats étant en accord avec le cahier des charges du projet MISHY, ($\Pi_{\text{H}_2} = 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ et $\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}_2}^* = 50$ à 400°C), le transfert de cette technologie dans un réacteur micro-ondes (facilement « up-scalable ») pouvait alors s'envisager. Les propriétés et performances de couches réalisées en réacteur micro-ondes fait l'objet du chapitre suivant.

Les résultats présentés dans cette partie ont fait l'objet de deux publications (Coustel, et al., 2014) et (Haacké, et al., 2015).

Partie 4 : Propriétés des membranes planes et tubulaires élaborées en réacteur MO

Cette partie est consacrée aux résultats obtenus avec le réacteur MO décrit dans la partie 2.

L'application finale des dépôts préparés dans ce travail de thèse nécessitant l'utilisation de supports tubulaires, il est primordial de contrôler l'homogénéité (en épaisseur et caractéristiques physico-chimiques) des dépôts sur toute la longueur des tubes supports (20 cm). L'étude de l'homogénéité des dépôts sera présentée dans le premier chapitre de cette partie.

Dans les chapitres suivants, comme précédemment en configuration BF, nous traiterons des caractérisations physico-chimiques des matériaux réalisés en réacteur MO. Nous étudierons notamment l'influence de différents paramètres du procédé de dépôt, comme la température du substrat lors de la synthèse, le rapport HMDSN/NH₃, mais aussi l'influence de la puissance électrique du plasma (qui n'a pas fait l'objet d'une étude paramétrique en réacteur BF - partie 3).

Pour chaque paramètre du procédé, les propriétés de transport de gaz de ces matériaux seront étudiées. L'influence des différents paramètres sur ces propriétés sera abordée, les mesures étant réalisées en gaz purs pour des températures allant de la température ambiante à 150°C pour des couches déposées sur des supports céramiques plans. On cherchera à établir des liens entre la structure des matériaux et leurs performances au transport de gaz en tant que membranes.

Dans un dernier chapitre, pour une membrane optimisée sur la base des performances établies sur supports plans en gaz purs, nous nous intéresserons aux performances obtenues sur supports tubulaires en gaz purs jusqu'à 400°C et sur supports plans et tubulaires en mélange jusqu'à 150°C et 400°C, respectivement.

Chapitre 4.1 : Etude de l'homogénéité des dépôts

Afin d'étudier l'homogénéité des dépôts réalisés dans le réacteur MO du point de vue de leurs épaisseurs et propriétés physico-chimiques, plusieurs dépôts ont été effectués sur des morceaux de wafer de Si de 17 cm de long, le milieu de l'échantillon étant disposé au centre du réacteur de dépôt. La Figure 46 (a) montre une vue de dessus d'un échantillon préparé à température ambiante avec un débit de NH_3 égal à 9 sccm lors de la synthèse ($D_{\text{Ar}} = D_{\text{HMDSN}} = 1$ sccm). La Figure 46 (b) montre le profil d'épaisseur de l'échantillon correspondant. L'épaisseur du film mesurée dans une région de 7 cm de long de part et d'autre du centre de l'échantillon (entre $X = 5$ cm et $X = 12$ cm, $X = 9$ cm correspondant au centre de l'échantillon) peut être considérée comme relativement constante (fluctuation de 5% seulement).

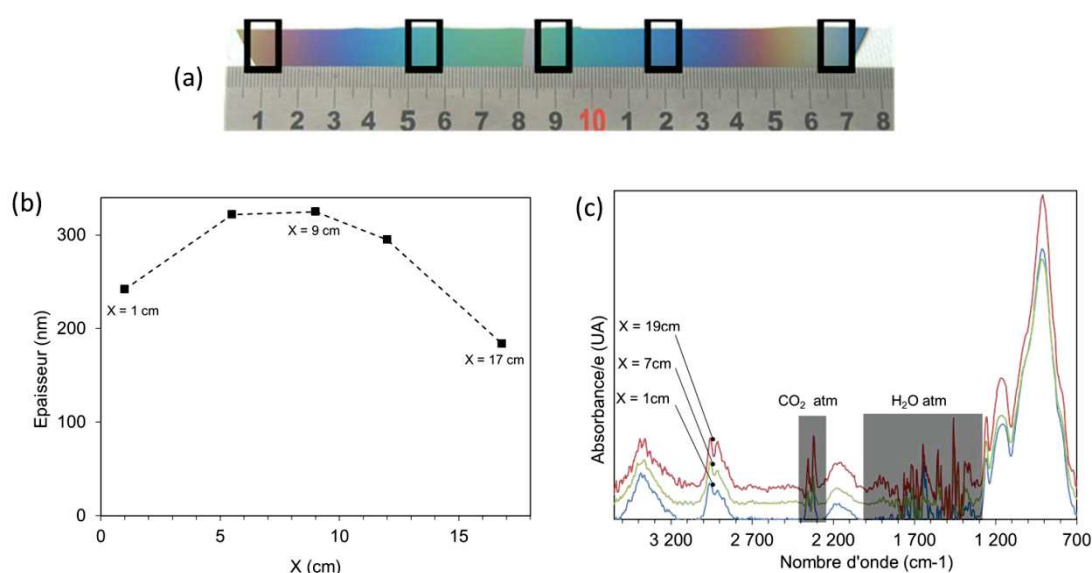


Figure 46 : Analyses d'un film synthétisé par PECVD MO à température ambiante avec un flux de 9 sccm en NH_3 : (a) vue macroscopique ; (b) profil d'épaisseur obtenu par ellipsométrie ; (c) spectres IRTF pour $X = 1$ cm, $X = 9$ cm et $X = 17$ cm.

Les analyses IRTF réalisées en différents points sont proches et donc la chimie des matériaux est proche (Figure 46 (c)). La capacité de produire des films de même nature sur une longueur proche de 20 cm, clairement démontrée ici, confirme que la PECVD MO est une technique prometteuse pour la fabrication de films a-SiCN:H de dimensions industrielles (Schlemm, et al., 2003). Néanmoins, pour une meilleure uniformité d'épaisseur, on se restreindra à des dépôts sur des supports de 5 cm de long.

Chapitre 4.2 : Etude de l'influence de la température du substrat sur les propriétés physico-chimiques des dépôts

Comme pour le réacteur BF, la première étude paramétrique a porté sur l'influence de la température du substrat sur les propriétés des dépôts. La température maximum de synthèse dans le réacteur MO, égale à 230°C (au lieu de 300°C pour le réacteur BF), est inhérente au système de chauffage utilisé dans ce réacteur. La température du substrat a été contrôlée par caméra IR à 230°C. Contrairement à l'étude réalisée dans le réacteur BF où la pression en NH₃ était constante, nous avons réalisé l'étude avec 4 débits en NH₃ compris entre 0 et 9 sccm pour chaque température sondée. Les échantillons ont été analysés immédiatement en sortie du réacteur et également après plusieurs jours de stockage à l'air ambiant.

4.2.1 Caractérisation des films après dépôt

Les conditions de préparation des échantillons après dépôt sont présentées dans le Tableau 18. Les débits de Ar et HMDSN sont constants et fixés à 1 sccm. Les épaisseurs et les indices de réfraction des films, déterminés par ellipsométrie, seront commentés plus loin, en lien avec d'autres propriétés physico-chimiques. Il est à noter que les vitesses de croissance sont moins importantes pour des synthèses à 230°C. Cette tendance a déjà été observée dans la partie 3 pour les dépôts à BF et elle est attribuable au phénomène de désorption d'espèces en surface du substrat, désorption favorisée par l'augmentation de la température de ce dernier.

Tableau 18 : Evolution de l'épaisseur des films PECVD MO et de leurs indices de réfraction à 633 nm en fonction du débit de NH₃ et de la température du substrat lors de la synthèse.

Echantillon	Flux NH₃ (sccm)	Température du substrat	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Indice de réfraction
MO-Etude1-01	0	RT*	297	0,50	1,75
MO-Etude1-02	2	RT*	329	0,55	1,68
MO-Etude1-03	5	RT*	395	0,66	1,61
MO-Etude1-04	9	RT*	381	0,64	1,58
MO-Etude1-05	0	230°C	164	0,27	1,86
MO-Etude1-06	2	230°C	149	0,25	1,81
MO-Etude1-07	5	230°C	143	0,24	1,77
MO-Etude1-08	9	230°C	115	0,19	1,74

* RT : température ambiante

La Figure 47 présente les spectres d'absorption IRTF, normalisés par l'épaisseur du film, pour des échantillons préparés à température ambiante ou 230°C et pour différents débits d'ammoniac (0, 2, 5 et 9 sccm). Pour faciliter la représentation, 3 régions des spectres dans les gammes 3500-2800 cm^{-1} , 2250-2050 cm^{-1} et 1330-630 cm^{-1} ont été extraites. Elles correspondent aux positions des N-H stretching et C-H stretching (1^{ère} région), Si-H stretching (2nd région) et au massif intégrant principalement les liaisons Si-C et Si-N stretching (3^{ème} région). Pour faciliter davantage la lecture, les échelles verticales sont identiques pour les deux séries de spectres (température ambiante et 230°C).

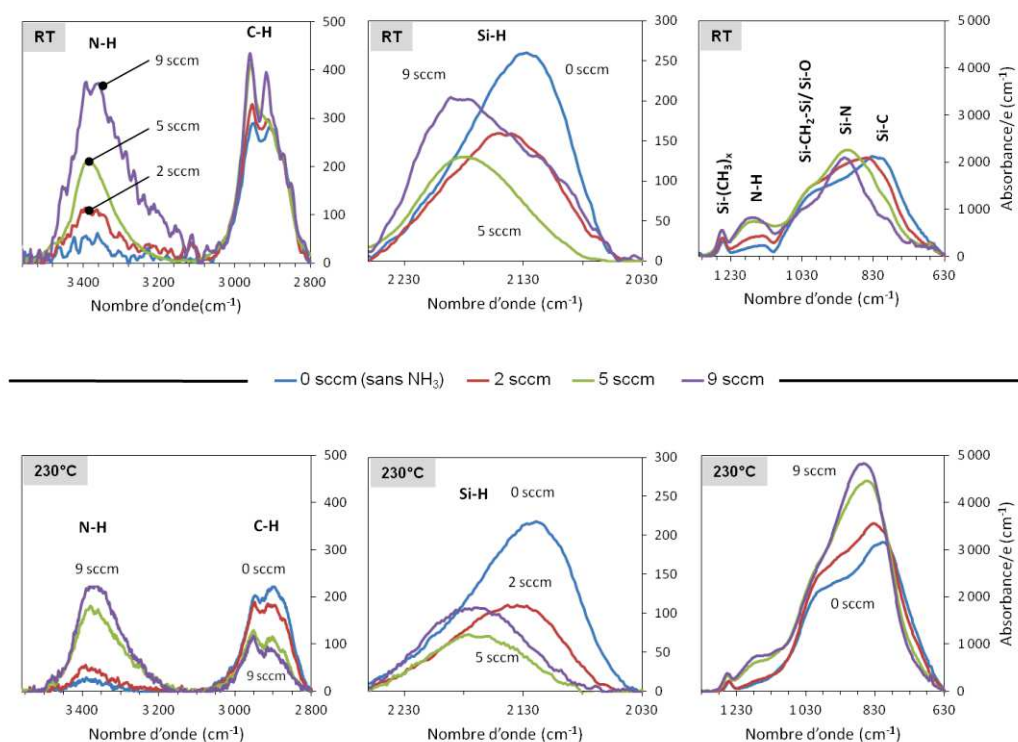


Figure 47 : Evolution des spectres IRTF des différents films en fonction du débit de NH_3 (0, 2, 5 et 9 sccm) et de la température du substrat lors de la synthèse (RT : température ambiante ou 230°C).

Les informations suivantes peuvent être extraites de la Figure 47 :

- L'intensité de la bande N-H (centrée à $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ et $\approx 1150 \text{ cm}^{-1}$) augmente progressivement avec le débit de NH_3 pour les dépôts préparés à température ambiante et 230°C.
- Tandis qu'à température ambiante, l'intensité de la bande C-H stretching semble peu sensible à la dilution en NH_3 , à 230°C, elle diminue fortement lorsque le débit de NH_3 augmente. Cela révèle une formation concurrentielle des liaisons N-H au détriment des C-H à haute température.

- La bande Si-H se déplace progressivement vers les hauts nombres d'onde (2125 à 2180 cm^{-1}) lorsque la dilution par NH_3 augmente. Ce changement se produit à la fois à température ambiante et 230°C et il est attribué au remplacement progressif des atomes de carbone par des atomes d'azote dans l'environnement du silicium. (Peter, et al., 2013)
- En accord avec la partie 3, l'épaule du massif 630-1330 cm^{-1} autour de 1030 cm^{-1} peut être attribuée à Si-O-Si stretching ou Si-CH₂-Si wagging.
- Ce même massif principal, est plus intense pour les films déposés à 230°C que pour ceux déposés à température ambiante, révélant ainsi des concentrations plus élevées en liaisons Si-C et Si-N dans le premier cas. A l'inverse, les bandes N-H, C-H et Si-H stretching sont moins intenses dans les films déposés à 230°C, révélant une concentration moins importante en H. Ces résultats indiquent que la densité du matériau PECVD augmente avec la température de dépôt. Ce phénomène est dû à la faible concentration des bouts de chaîne et au plus haut degré de réticulation. Il convient de noter qu'à 230°C, la vitesse de dépôt diminue lorsque le débit de NH_3 augmente (contrairement au comportement observé à température ambiante - voir le Tableau 18).
- Les intensités relatives des bandes Si-N et Si-C au sein du massif principal (région 630-1330 cm^{-1}) sont discutées plus bas.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse des spectres, nous avons décomposé le massif principal. Pour cette décomposition (par le logiciel LabspecTM), nous avons utilisé les positions des bandes répertoriées dans le Tableau 19. Les positions données par la littérature sont celles des références déjà données dans la Partie 3.

Tableau 19 : Bandes d'absorption observées pour le massif principal de 630 à 1300 cm^{-1} des films $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ préparés par PECVD à température ambiante (RT) et 230°C - Comparaison aux données de la littérature.

Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})		Nombre d'onde (cm^{-1}) (littérature)
	RT (cette étude)	230°C	
Si-C stretching	715	710	700-740
Si-(CH ₃) ₂ rocking	795-800	790-800	780-800
Si-(CH ₃) ₃ rocking	840-850	840-845	840
Si-N stretching	900-910	890-900	850-950
Si-O-Si stretching (network)/ Si-CH ₂ -Si wagging/rocking	1000-1010	1000-1010	930-1100
Si-O-Si stretching (cage)	1135-1140	1160-1170	1110-1160
N-H bending	1180	1130-1170	1130-1180
CH ₃ bending dans Si-(CH ₃) _x	1250-1260	1250-1260	1240-1260

La Figure 48 (a) montre une décomposition typique pour l'échantillon MO-Etude1-03 déposé à température ambiante dans la gamme de 1300 à 600 cm^{-1} . Les aires des bandes d'absorption correspondantes sont tracées en fonction de la dilution en ammoniac sur la Figure 48 (b). La quantité de liaisons Si-N augmente globalement au détriment des liaisons Si-C à température ambiante. Le rapport d'aires Si-C/Si-N est plus grand à 230°C qu'à température ambiante, comme montré sur la Figure 48 (c). Ceci pourrait être attribué à une grande différence dans la masse des radicaux issus de HMDSN et de NH₃. En effet, il semble raisonnable que des radicaux légers riches en N provenant de NH₃ soient plus facilement désorbés à haute température que les radicaux plus lourds contenant des C provenant de la fragmentation de HMDSN.

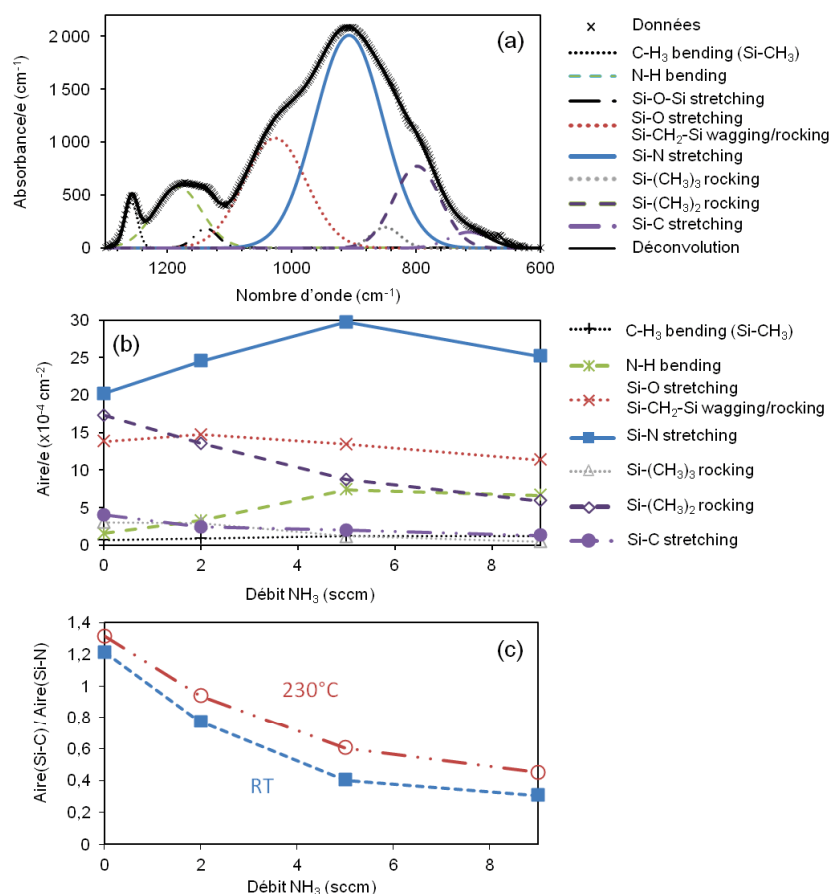


Figure 48 : Analyse de l'échantillon MO-Etude1-03 : (a) Décomposition du spectre IRTF ; (b) Evolution des aires (normalisés par l'épaisseur) des pics correspondants en fonction du débit de NH₃ ; (c) Evolution du ratio des aires (Si-C)/(Si-N) en fonction du débit de NH₃ pour les dépôts réalisés à température ambiante et 230°C.

Le Tableau 18 compare l'indice de réfraction (n) à 633 nm des films déposés à température ambiante ou 230°C. Aux deux températures, n diminue lorsque l'on augmente la dilution en ammoniac. En comparant avec les données de la littérature concernant les matériaux cristallisés SiC ($n \sim 2,65$) et Si₃N₄ ($n \sim 2,02$), ce comportement semble logique en considérant le remplacement progressif du carbone par l'azote lorsque la dilution en NH₃ augmente, tel que révélé par les analyses IRTF.

4.2.2 Caractérisation des films vieillis à l'air ambiant

Les films PECVD MO ont été stockés dans l'air ambiant après leur dépôt. La Figure 49 présente les spectres IRTF des films synthétisés avec un débit de NH₃ égal à 5 sccm à température ambiante et à 230°C, enregistrés après 4, 20 et 40 jours de vieillissement (en comparaison du spectre du dépôt non vieilli). La Figure 50 présente l'évolution des différentes bandes d'absorption correspondantes en fonction du temps. Une forte différence de stabilité peut être mise en évidence entre les films synthétisés à température ambiante et ceux

synthétisés à 230°C. En effet, les films synthétisés à température ambiante ne sont pas stables dans le temps à l'air ambiant. Les intensités des deux bandes Si-N et Si-H stretching (et, dans une moindre mesure, l'intensité des deux bandes Si-C et C-H stretching) diminuent, alors que la bande centrée à 1050 cm⁻¹ (Si-O stretching) augmente fortement. L'instabilité des liaisons Si-H et Si-N dans le réseau est considérée comme une signature de l'oxydation du film provoquée par l'humidité de l'air (Banerji, et al., 1998). Les films déposés à 230°C sont beaucoup plus stables dans l'air ambiant : l'intensité des bandes Si-N et Si-C n'évolue pas avec le temps, tandis que la bande Si-H diminue peu.

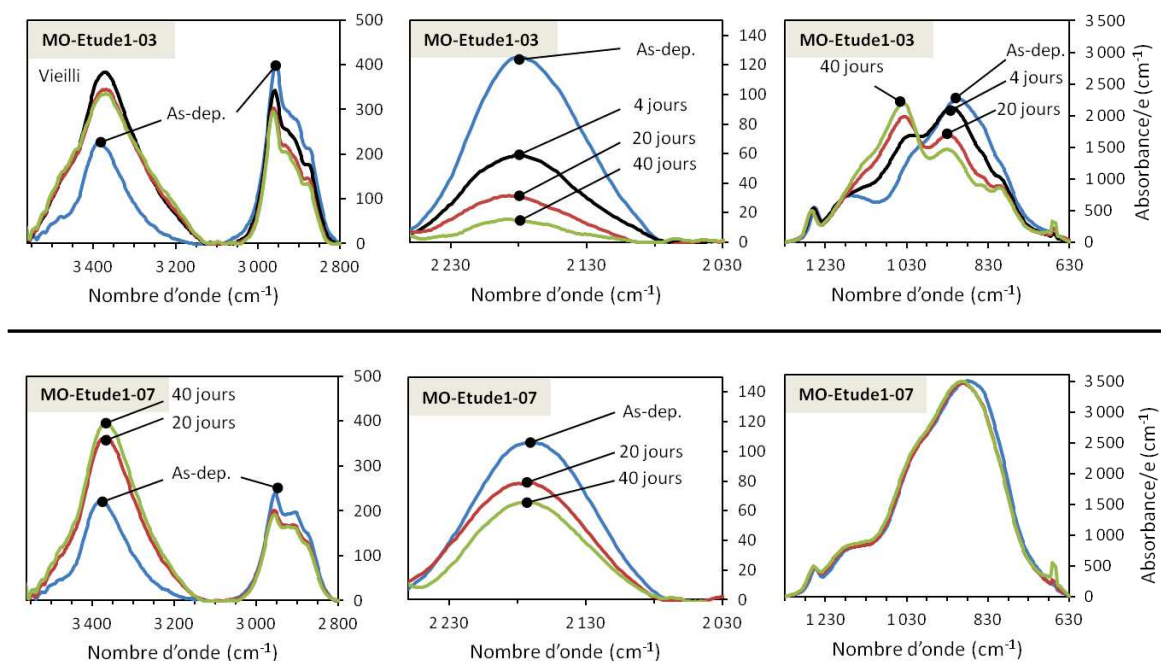


Figure 49 : Evolution des spectres IRTF en fonction du temps de vieillissement à 25°C et sous pression atmosphérique pour MO-Etude1-03 réalisé à température ambiante (spectres du haut) et MO-Etude1-07 réalisé à 230°C (spectres du bas).

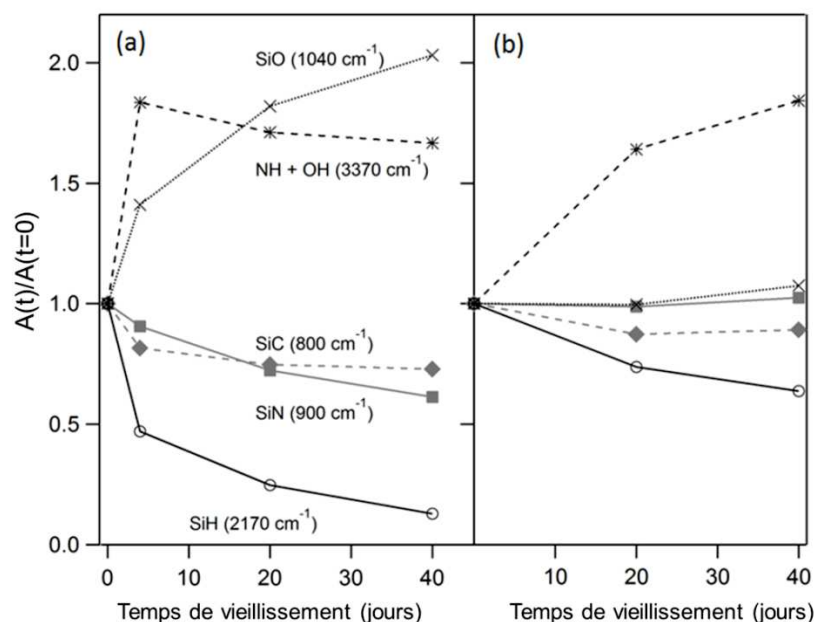


Figure 50 : Vieillissement des couches préparées ; (a) à température ambiante (MO-Etude1-03) ; (b) à 230°C (MO-Etude1-07). Evolution de l'absorbance en fonction du temps de vieillissement, l'absorbance étant normalisée par A_0 , absorbance mesurée sur les dépôts en sortie de réacteur.

Une attention particulière a été accordée à la bande d'absorption comprise dans la gamme 3150-3500 cm^{-1} , dont l'intensité augmente lors du vieillissement pour les deux films. Deux contributions peuvent être attendues dans cette région : les bandes N-H et O-H stretching. La bande de N-H bending ($\approx 1150 \text{ cm}^{-1}$) n'évolue pas lors du vieillissement et, un comportement similaire peut être escompté pour la bande N-H stretching. Or, ce n'est pas le cas. Ainsi, l'augmentation de la bande d'absorbance centrée à 3370 cm^{-1} peut être attribuée à la formation de liaisons O-H. Afin de confirmer cette hypothèse, les films vieillis ont été chauffés sous vide jusqu'à 300°C et de nouveaux spectres IRTF ont été enregistrés immédiatement après recuit. L'intensité de la bande 3370 cm^{-1} diminue lors du chauffage (Figure 51), comme attendu sous l'effet de la déshydratation.

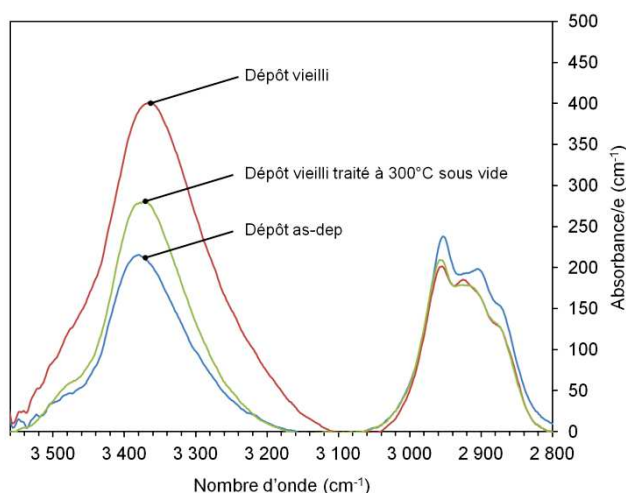


Figure 51 : Evolution des spectres IRTF (région 2800-3550 cm^{-1}) de l'échantillon MO-Etude1-07 après dépôt, ou vieilli pendant 20 jours et après traitement à 300°C sous vide.

On distingue deux phénomènes au cours du vieillissement de l'échantillon :

- un premier, que nous avons désigné comme "rapide", conduisant à la fois à la formation de liaisons Si-OH et à la disparition des liaisons Si-H. Ce phénomène se produit principalement dans les premiers jours pour les deux films synthétisés à température ambiante et 230°C (Figure 50) ;
- un second, beaucoup plus progressif s'étalant sur les 40 jours de vieillissement, et donc désigné comme "lent". Il est relatif à une augmentation progressive des liaisons Si-O au détriment des Si-N, et concerne uniquement les films synthétisés à température ambiante (Figure 50). Il n'est pas présent pour les échantillons synthétisés à 230°C où le nombre de Si-OH augmente sans agir sur le réseau Si-O-Si.

La mauvaise stabilité des films déposés à température ambiante peut être attribuée à la densité relativement faible de ces films (comme en témoignent les faibles indices optiques (Tableau 18)), ce qui est confirmé par la faible intensité normalisée des bandes d'absorption IRTF de type Si-C et Si-N des films déposés à température ambiante par rapport à celle des films déposés à 230°C (Figure 49). La densité de Si-C et Si-N, révélatrice de la compacité du matériau, dépend fortement de la température de dépôt. Ainsi, la pénétration des molécules d'eau (présentes dans l'air) à l'intérieur du réseau de $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{O})\text{:H}$, et par conséquent l'oxydation des « faibles » liaisons chimiques (Si-H, Si-N), sont renforcées dans les films déposés à température ambiante qui possèdent un réseau moins compact.

Pour confirmer cette discussion, des mesures d'ellipsométrie-porosimétrie (EP) ont été effectuées. La Figure 52 présente les résultats de l'EP obtenus avec deux sondes : la vapeur d'eau (petites molécules fortement polaires ; n à 633 nm = 1,333), et de la vapeur d'éthanol

(plus gros et moins polaire que l'eau ; n à 633 nm = 1,360). Pour une lecture aisée de la figure, seules les variations de n à 633 nm ont été rapportées. Il faut remarquer que l'ellipsométrie fournit une mesure précise de la longueur du chemin optique ($LCO = n * e$) du film mince. Cependant, la détermination à la fois de n et de l'épaisseur dépend du modèle utilisé. En raison de la faible variation de la LCO lorsque la pression augmente, l'épaisseur a été maintenue constante dans le traitement des données. Par conséquent, les variations de n reflètent les évolutions de la LCO des films minces.

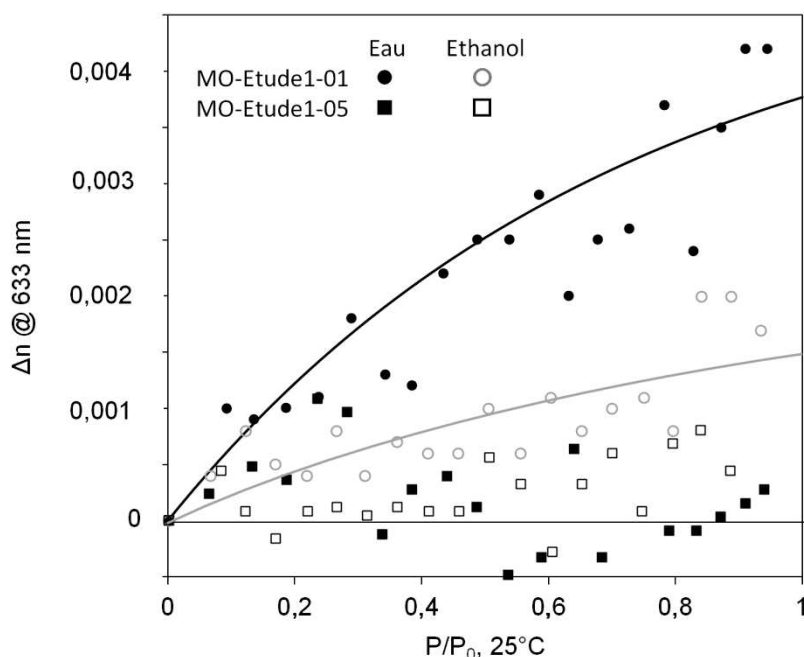


Figure 52 : Variation de l'indice optique à 633 nm en fonction de P/P_0 à 25°C, en utilisant de la vapeur d'eau (symboles pleins) et d'éthanol (symboles vides) comme sondes moléculaires. Les mesures ont été faites sur les échantillons MO-Etude1-01 (cercles) et MO-Etude1-05 (carrés).

Lorsqu'il est exposé à la vapeur d'eau, le film synthétisé à température ambiante (MO-Etude1-01) présente une légère augmentation de l'indice optique n , ce qui révèle la pénétration progressive d'eau dans le film. La fonction diélectrique effective des films variant linéairement avec la fraction volumique des différentes phases pour de faibles valeurs de fraction de phase secondaire (eau ou éthanol; (Landau, et al., 1960)), l'augmentation de n , à l'approche de la pression de saturation, correspondant à une absorption d'eau (état condensé) estimée à 2% en volume. La faible variation de n , lorsque les films synthétisés à température ambiante sont exposés à de l'éthanol, signifie que l'éthanol pénètre moins les films. Ce phénomène est amplifié par le fait que l'indice de l'eau est inférieur à celui de l'éthanol. Un comportement différent a été observé pour les films déposés à 230°C : presque aucune variation n'a été observée lorsque les pressions partielles d'eau ou d'éthanol ont augmenté

(Figure 52), ce qui indique qu'il n'y a presque pas de pénétration dans les matériaux préparés à haute température.

En outre, les angles de contact de l'eau (WCA) des échantillons préparés à 230°C sont plus élevés que ceux des échantillons préparés à température ambiante. Par exemple, WCA = 64° pour MO-Etude1-03 alors que WCA = 84° pour MO-Etude1-07. Cette tendance reflète une plus faible affinité de surface à l'eau pour le matériau préparé à 230°C.

Ainsi, les résultats de l'analyse ellipsométrique-porosimétrique, complétés de ceux des mesures d'angles de contact de l'eau, confirment clairement que le réseau des films déposés à température ambiante peut accueillir facilement de petites molécules (telles que l'eau ou l'éthanol) contrairement aux films déposés à 230°C qui présentent un réseau plus compact. Cela explique et confirme la meilleure stabilité temporelle à l'air ambiant des films déposés à 230°C.

Au vu de ces résultats, la nécessité de synthétiser nos dépôts à 230°C est évidente. Dans la suite de cette partie, les synthèses seront exclusivement réalisées à cette température.

Les résultats présentés dans cette partie ont fait l'objet d'une publication (Haacké, et al., 2015).

Chapitre 4.3 : Etude de l'influence de la puissance du plasma sur les propriétés physico-chimiques et de transport gazeux des dépôts

Comme vu précédemment, le fait de synthétiser les dépôts à 230°C est une nécessité pour obtenir des dépôts stables dans les conditions ambiantes. Dans ce contexte, deux autres études paramétriques ont été réalisées afin de couvrir une plus large gamme de matériaux. La première est l'étude de l'influence de la puissance du plasma lors de la synthèse (thème abordé dans ce chapitre). La seconde est l'étude du débit de NH_3 lors de la synthèse, qui sera abordée dans le chapitre 4.4. Ces deux études paramétriques concernent non seulement les propriétés physico-chimiques des matériaux mais aussi leurs performances en perméation gazeuse.

4.3.1 Caractérisation physico-chimique des dépôts

Pour réaliser l'étude de l'influence de la puissance du plasma, différentes couches ont été déposées sur wafer de silicium en faisant varier la puissance du plasma lors de la synthèse de 100 à 200 W, tout autre paramètre étant fixé par ailleurs ($D_{\text{Ar}} = 1 \text{ sccm}$ / $D_{\text{HMDSN}} = 1 \text{ sccm}$ / $D_{\text{NH}_3} = 5 \text{ sccm}$ / $T = 230^\circ\text{C}$). Comme précédemment, ces échantillons ont été analysés par IRTF et ellipsométrie, ces analyses étant complétées par de la réflectométrie RX et de l'XPS. Les puissances plasma de synthèse et les mesures ellipsométriques (épaisseurs et indices de réfraction) des échantillons sont présentées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Evolution de l'indice de réfraction à 633 nm et de la vitesse de dépôt des films PECVD MO en fonction de la puissance du plasma lors de la synthèse.

Echantillon	Puissance (W)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Indice de réfraction
MO-Etude2-01	100	0,41	1,59
MO-Etude2-02	150	0,32	1,63
MO-Etude2-03	200	0,37	1,66

Les indices de réfraction obtenus par ellipsométrie varient de 1,59 pour l'échantillon synthétisé à 100 W à 1,66 pour l'échantillon réalisé à 200 W. Cette augmentation est due à la perte des composés hydrocarbonés dans le réseau du matériau, d'autant plus marquée que la puissance du plasma est grande. Cette observation est cohérente avec les spectres IRTF présentés sur la Figure 53. Lorsque la puissance augmente, il y a une diminution de l'intensité

de la bande de déformation centrée à 1250 cm^{-1} correspondant aux Si-CH_n et de la bande d'élongation comprise entre 2800 et 3100 cm^{-1} correspondant aux C-H.

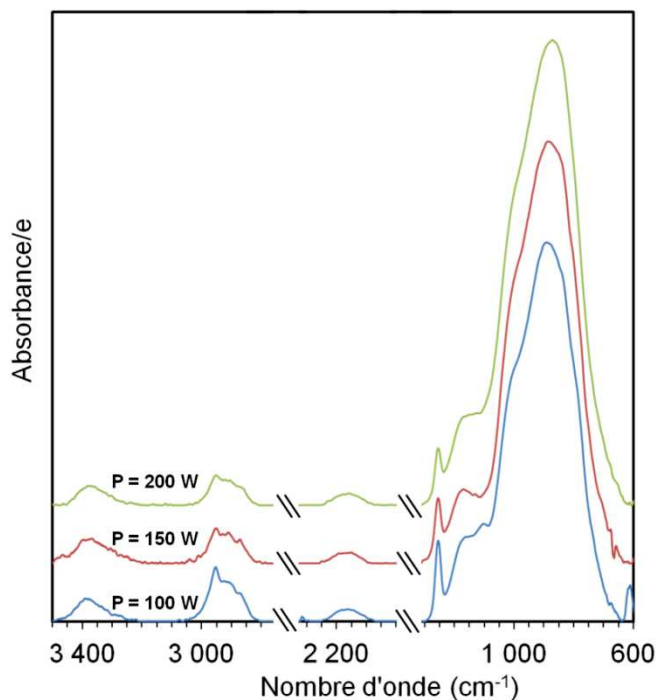


Figure 53 : Evolution des spectres d'absorbance IRTF des films a-SiC_xN_y:H en fonction de la puissance du plasma lors du dépôt.

Les résultats des mesures par XPS (après un décapage Ar) réalisées sur les différents films sont présentés sur la Figure 54. Les contributions XPS sont similaires à celles obtenues dans le cas du réacteur BF. Elles présentent d'importantes largeurs à mi-hauteur ($\sim 2\text{ eV}$), ce qui indique divers environnements chimiques pour les éléments Si, C et N (Figure 54.b). Le pic Si 2p étant centré à $101,6\text{ eV}$ et compte tenu des spectres IRTF, on peut attribuer ce pic à l'association de deux contributions SiC et Si₃N₄ ($100,4$ et $101,7\text{ eV}$, respectivement) avec une dominance du pic Si₃N₄. Le pic C 1s est centré à 284 eV , soit entre l'énergie de liaison Si-C ($283,3\text{ eV}$) et celle des liaisons de type hydrocarbure (285 eV), indiquant que les atomes de carbone sont essentiellement liés à Si et H. Le pic N 1s est centré à 398 eV , soit entre l'énergie de liaison N-C et celle de liaison N-Si ($399,1$ et $397,6\text{ eV}$ respectivement), indiquant que les atomes d'azote sont liés à Si et C et essentiellement à Si.

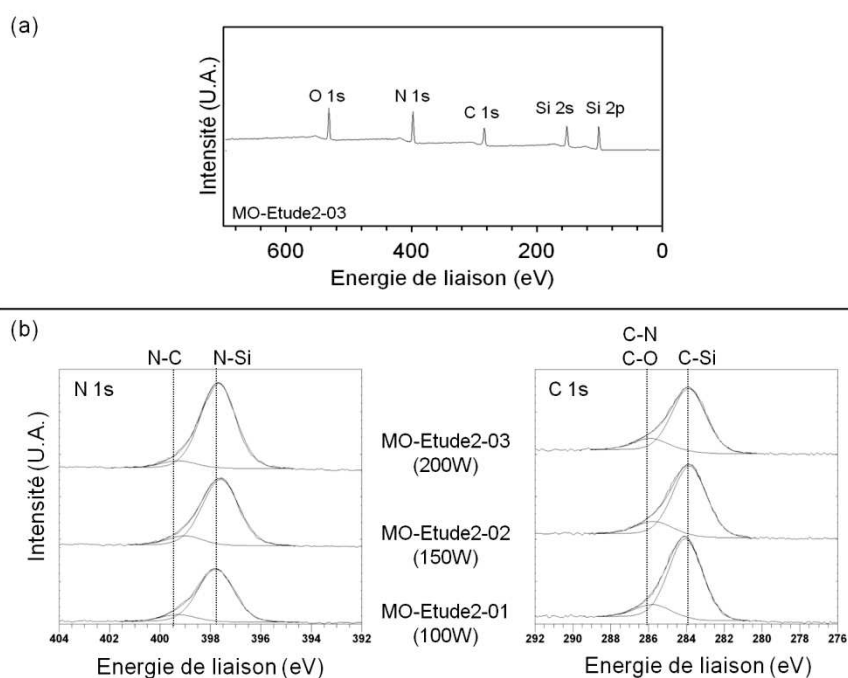


Figure 54 : Spectre XPS de films minces a-SiC_xN_y:H : (a) Vue d'ensemble, (b) pics des photoélectrons N 1s et C 1s.

Les valeurs correspondantes des compositions atomiques centésimales Si:C:N:O ($\pm 10\%$) sont présentées dans le Tableau 21 pour la série d'échantillons MO-Etude2-01 à 03.

Tableau 21 : Valeurs des densités électroniques et massiques et du ratio atomique Si:C:N:O des échantillons réalisés à différentes puissances plasma.

	P (W)	Densité électronique (mol/cm ³)	Densité massique (g/cm ³)	Si:C:N:O
MO-Etude2-01	100	0,85	1,65	35:34:15:16
MO-Etude2-02	150	0,88	1,82	37:31:17:15
MO-Etude2-03	200	1,00	1,96	39:27:21:13

Les proportions relatives en N et Si augmentent avec la puissance du plasma lors de la synthèse, au détriment de la proportion en C qui diminue. De l'oxygène en quantité non négligeable a également été détecté, ce qui peut provenir d'une contamination lors du dépôt ou d'une post-réaction avec l'oxygène et/ou l'eau contenus dans l'atmosphère comme vu précédemment dans la partie 3. Cependant le pourcentage d'oxygène est plus important que pour le réacteur BF. On attribue cette augmentation à la pression de travail plus faible qu'en BF (quantité résiduelle relative de O plus importante), et/ou à la taille plus imposante du

réacteur (risque de contamination par désorption des parois plus probable) et/ou à la température de synthèse moins importante.

La densité électronique des échantillons mesurée par RRX augmente avec la puissance du plasma lors de la synthèse. Elle passe de $0,85 \text{ mol.cm}^{-3}$ pour MO-Etude2-01 (100 W) à $1,00 \text{ mol.cm}^{-3}$ pour MO-Etude2-03 (200 W). On peut expliquer cette augmentation par le fait que la fragmentation des précurseurs est plus efficace à forte puissance, ce qui a pour conséquence d'augmenter la réticulation du matériau déposé.

De la même manière que dans la partie 3, l'analyse IRTF permet de déterminer la concentration en [H]. Sur la Figure 53, les bandes d'absorptions contenant des H sont N-H, C-H et Si-H situées entre $3400\text{-}3200$, $3000\text{-}2900$ et 2160 cm^{-1} , respectivement. Le protocole décrit par Connell et Lewis et par King est repris pour passer de l'absorbance au coefficient d'absorption. De la même manière, les équations de Lucovsky sont utilisées, la bande Si-H étant attribuée à $\text{H-SiC}_v\text{N}_w$ ($v + w = 3$) et/ou $\text{H}_2\text{-SiC}_v\text{N}_w$ ($v + w = 2$). Le maximum de la bande d'absorption de N-H est situé à 3370 cm^{-1} , de plus, aucun signal n'est détecté au-dessus de 3450 cm^{-1} , ce qui confirme la présence de groupements NH mais exclut celle de N-H_2 . L'intégration des signaux de C-H, N-H et Si-H est représentée en fonction de la puissance du plasma sur la Figure 55. Lorsque la puissance du plasma augmente, on retrouve la diminution des liaisons de type C-H signalée précédemment. Les liaisons N-H et Si-H sont relativement stables.

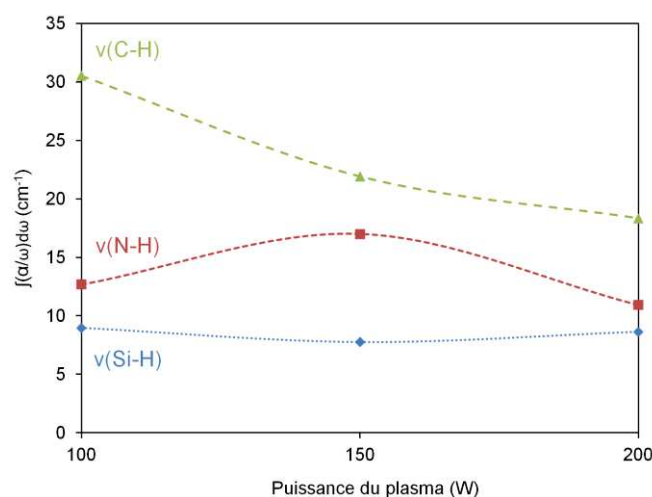


Figure 55 : Intégration des coefficients d'absorption des bandes C-H, N-H et Si-H en fonction de la puissance du plasma.

Pour compléter cette étude, une description plus approfondie est nécessaire pour quantifier les concentrations des atomes et des liaisons chimiques. On reprend les deux équations précédemment introduites dans la Partie 3.1.2, à savoir :

Équation 43
$$\text{DE} = [\text{H}] + 6.[\text{C}] + 7.[\text{N}] + 8.[\text{O}] + 14.[\text{Si}]$$

Équation 44

$$[H] = [C-H] + [N-H] + [Si-H]$$

Les concentrations [C-H], [N-H] et [Si-H] des MO-Etude2-01 à 03, ont été calculées en intégrant leurs bandes d'absorption IR (Figure 55). Puis à l'aide de l'Équation 39 ci-dessous, nous avons déterminé les concentrations de ces différentes liaisons.

Équation 45

$$[Liaison_i] = \sigma_i \cdot f(n) \cdot \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

Les valeurs de l'indice de réfraction n étant comprises entre 1,59 et 1,66, les facteurs correctifs $f(n)$ sont très proches de 1 (compris entre 1,01 et 1,03). Les concentrations des liaisons déduites sont présentées sur la Figure 56.

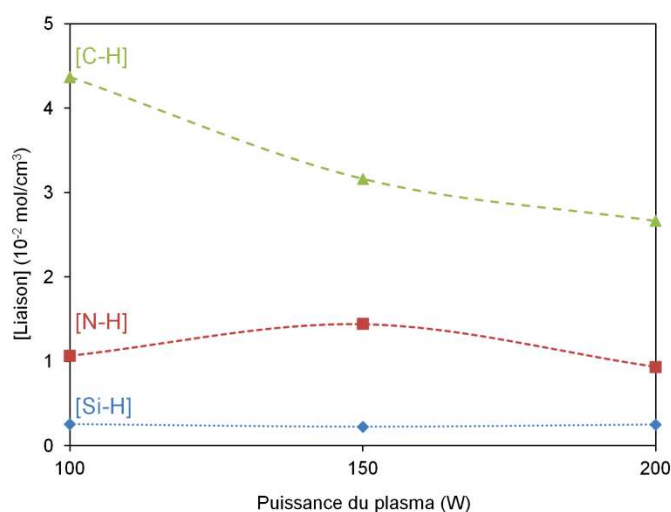


Figure 56 : Evolution de la concentration des liaisons C-H, N-H et Si-H en fonction de la puissance de plasma.

A partir de l'Équation 44, la concentration atomique de H est déduite des concentrations de liaisons Si-H, N-H et C-H. Puis à partir de l'Équation 43 et des données obtenues par XPS, les concentrations atomiques des atomes « lourds » sont calculées. Les concentrations atomiques sont rapportées sur la Figure 57.

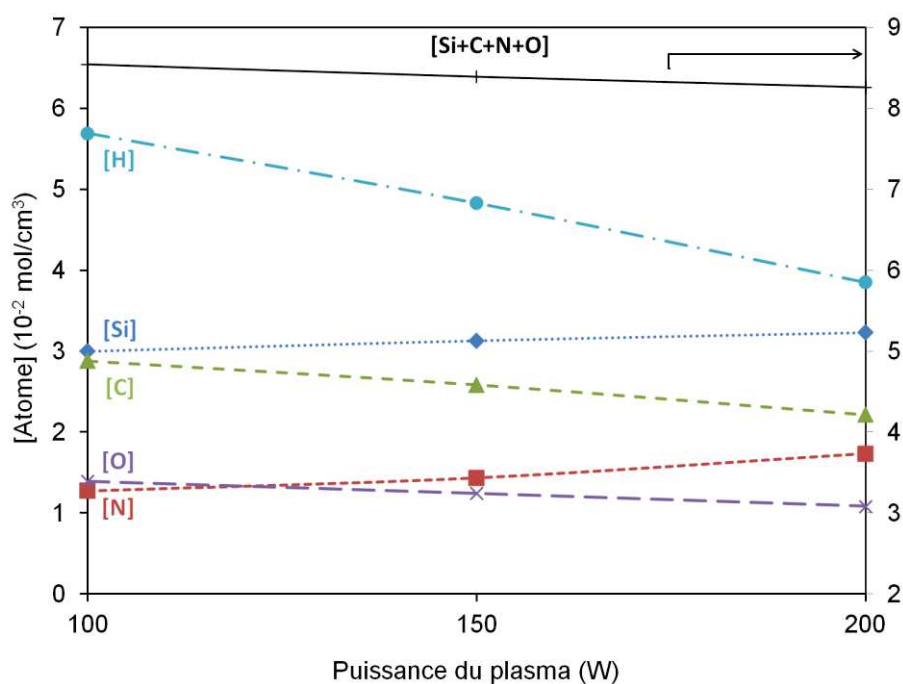


Figure 57 : Evolution des concentrations atomiques en fonction de la puissance du plasma (MO-Etude2-01 à 03).

On observe que la concentration totale d'atomes "lourds" (Si, O, N, C) reste pratiquement constante (variation relative < 3%), alors que la concentration [H] diminue (~30 %) lorsque la puissance du plasma augmente de 100 à 200 W. On constate que les concentrations en C et en O diminuent alors que celles en Si et N augmentent. En considérant la forte masse molaire de Si par rapport à H, C et O, ces résultats sont en adéquation avec les remarques précédentes portant sur l'augmentation de la densité du matériau avec la puissance du plasma.

A partir de ces données et des densités électroniques, la densité massique des matériaux peut être déduite. Cette densité augmente avec la puissance du plasma de 1,65 à 1,96 g/cm⁻³. Ces données sont rassemblées dans le Tableau 21.

4.3.2 Caractérisation des membranes

Les essais relatifs aux couches déposées sur supports membranaires plans ont porté sur une série de cinq échantillons réalisés en faisant varier la puissance du plasma (100 - 200 W) lors du dépôt (Tableau 22). *A priori*, les propriétés physico-chimiques des couches sont celles décrites précédemment pour les films déposés sur silicium ; seuls les aspects morphologiques sont impactés par le changement de support. Les spécificités morphologiques des couches déposées sur support membranaire plan sont présentées ci-dessous, en amont des propriétés de transport gazeux qui suivent.

Tableau 22 : Épaisseurs des échantillons réalisés sur support membranaire plan en PECVD MO à 230°C pour différentes puissances plasma.

Echantillon	Puissance (W)	Épaisseur en nm (Ellipsométrie)
MO-Etude2-04	100	79
MO-Etude2-05	130	83
MO-Etude2-06	150	85
MO-Etude2-07	170	72
MO-Etude2-08	200	93

a. Etude de la morphologie des membranes

La morphologie des dépôts PECVD préparés en réacteurs BF et MO sur supports membranaires plans se révèle être très similaire. Ainsi, de la même manière que pour le réacteur BF, les dépôts réalisés en réacteur MO sont uniformes et présentent une bonne adhérence sur le support plan, comme en témoigne celui préparé à une puissance plasma de 150 W, une température de substrat de 230°C et des débits de 1 sccm pour HMDSN et Ar et de 5 sccm pour NH₃, dont les images MEB en coupe et en surface sont présentées sur la Figure 58. Une surface granuleuse est observée. Les couches synthétisées étant très minces, les grains observés « par transparence », semblent être dus à la rugosité du support (Figure 20). Quelle que soit la puissance du plasma, les couches ont des épaisseurs proches de 100 nm, très similaires aux épaisseurs des dépôts réalisés simultanément sur wafer de silicium (voir Tableau 22), qui sont eux complètement lisses en surface, comme la surface du support.

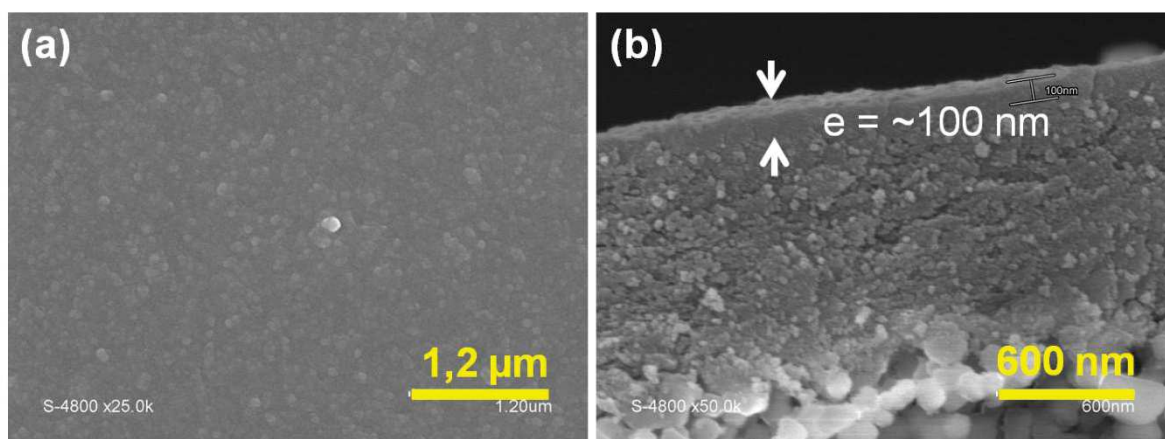


Figure 58 : Morphologie de la couche PECVD MO obtenue à 150 W sur support membranaire plan ; (a) Image MEB en surface ; (b) Image MEB en coupe.

a. Etude du transport de gaz

Des mesures de perméances pour les gaz purs He, N₂ et CO₂ ont été réalisées sur les cinq échantillons ciblés (MO-Etude2-04 à 08) pour des températures allant de l'ambiante à 150°C et des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 2 bar. La Figure 59 présente les résultats de perméances et de sélectivités idéales $\alpha^*_{\text{He/N}_2}$ et $\alpha^*_{\text{He/CO}_2}$ à 150°C et pour $\Delta P = 1$ bar.

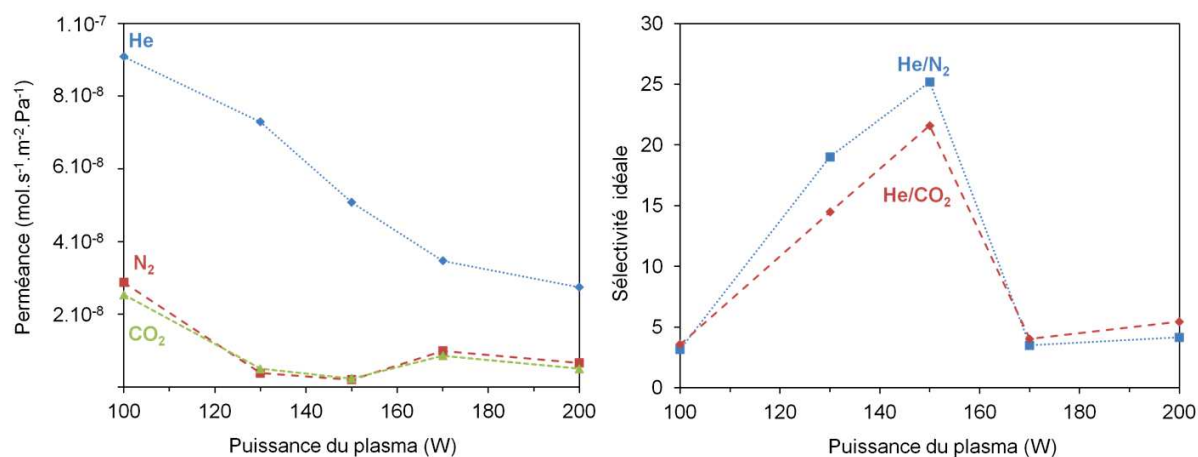


Figure 59 : Evolution en fonction de la puissance plasma des perméances à He, N₂ et CO₂ (à gauche) et des sélectivités idéales He/N₂ et He/CO₂ (à droite) de membranes MO PECVD préparées à 230°C (Mesures à 150°C et $\Delta P = 1$ bar).

La membrane réalisée à « faible » puissance (100 W) présente une perméance à He de $9.10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ et des sélectivités idéales He/N₂ et He/CO₂ inférieures à 5, à 150°C. Les membranes obtenues à des puissances plasma intermédiaires (comprises entre 130 et 150 W) présentent des perméances à He plus faibles, de l'ordre de $5.10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ à 150 W. Cependant les sélectivités idéales sont bien supérieures (25 pour 150 W) car les perméances

de N₂ et CO₂ sont très faibles. Au-delà de cet optimum (> 150 W), la perméance à He continue de baisser progressivement alors que les perméances de N₂ et CO₂ remontent d'un facteur 3 environ. Ce phénomène a pour conséquence de faire chuter la sélectivité des membranes en dessous de 5.

b. Relations structure-propriétés

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la puissance du plasma sur les paramètres physico-chimiques et les propriétés de transport gazeux des dépôts afin de trouver un lien entre ces deux caractéristiques. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons dire que deux régimes se distinguent à la frontière desquels un optimum est observé.

Pour de faibles puissances plasma (avoisinant 100 W), les dépôts sont formés d'un réseau tridimensionnel comportant de nombreux bouts de chaîne Si-CH₃ (identification des bandes C-H et Si-CH₃ en IRTF). Cette observation est confirmée par le faible indice de réfraction obtenu par ellipsométrie et par la forte concentration en [H]. La densité électronique obtenue par RRX est faible, montrant bien le caractère « aéré » du réseau pouvant être considéré comme ultramicro poreux. Ceci est en accord avec les performances des membranes obtenues dans ces conditions de dépôt présentant des perméances à He (8.10^{-8} mol.s⁻¹.m⁻².Pa⁻¹) élevées et des sélectivités idéales He/N₂ (<5) faibles à 150°C.

Pour de fortes puissances plasma (avoisinant 200 W), les dépôts présentent une structure contenant moins de bouts de chaîne Si-CH₃. L'analyse XPS montre que la proportion en N augmente et celle de C diminue. Cela est lié au fait que ces bouts de chaîne sont remplacés progressivement par d'autres liaisons, majoritairement de type Si-N. Cela a pour conséquence d'augmenter la réticulation du réseau et la densité de ce dernier. Par conséquent, les membranes obtenues dans ces conditions présentent des perméances à He faibles ($<4.10^{-8}$ mol.s⁻¹.m⁻².Pa⁻¹) et des sélectivités idéales He/N₂ (<5) faibles à 150°C.

Lorsque la puissance du plasma est comprise entre 130 et 150 W, la structure du matériau est un intermédiaire entre les deux types de couches précédemment décrites. Dans ce cas, la perméance à He est maximale, de l'ordre de 6.10^{-8} mol.s⁻¹.m⁻².Pa⁻¹, et les sélectivités idéales He/N₂ et He/CO₂ sont plus élevées (>20) à 150°C. Il s'agit de conditions optimales.

Chapitre 4.4 : Etude de l'influence du débit de NH_3 sur les propriétés physico-chimiques et de transport gazeux des dépôts

4.4.1 Caractérisation physico-chimique des dépôts

Pour réaliser la troisième étude paramétrique, différentes couches ont été déposées sur wafer de silicium en faisant varier le débit de NH_3 lors de la synthèse, de 0 à 11 sccm, tous les autres paramètres étant constants par ailleurs ($D_{\text{Ar}} = 1\text{sccm}$ / $D_{\text{HMDSN}} = 1\text{sccm}$ / Puissance : 150W / Température : 230°C). Les échantillons obtenus ont été analysés par IRTF, ellipsométrie, RRX et XPS. Les conditions de synthèse et les analyses par ellipsométrie (épaisseur de dépôt et indice de réfraction) des échantillons sont présentées dans le Tableau 23. Les épaisseurs mesurées sont divisées par le temps total de dépôt pour estimer une vitesse de croissance moyenne.

Tableau 23 : Evolution de l'indice de réfraction à 633nm et de la vitesse de dépôt des films PECVD MO en fonction du débit en NH_3 lors de la synthèse à 230°C et 150W.

Echantillon	D_{NH_3} (sccm)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Indice de réfraction
MO-Etude3-01	0	0,40	1,76
MO-Etude3-02	5	0,32	1,64
MO-Etude3-03	6,5	0,31	1,62
MO-Etude3-04	8	0,31	1,61
MO-Etude3-05	11	0,26	1,60

La tendance est à la diminution de la vitesse de croissance au fur et à mesure que l'on augmente la quantité de NH_3 dans le mélange. Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation progressive de la quantité d'espèces dans le réacteur puisque les flux de HMDSN et Ar sont constants. L'énergie fournie au plasma étant constante, le rapport de l'énergie fournie sur le nombre d'espèces introduites dans le réacteur baisse avec l'augmentation de la pression partielle de NH_3 et donc de la pression totale au sein du réacteur. La quantité relative d'énergie fournie pour fragmenter le HMDSN (l'espèce condensable du plasma) étant donc moindre, il est logique que la croissance du film soit plus lente.

En outre, on observe une diminution de l'indice de réfraction lorsque le débit de NH_3 augmente. L'indice évolue de 1,76 pour un dépôt sans NH_3 à 1,60 pour un débit de 11 sccm en ammoniac.

Les ratios atomiques déduits par XPS ($\pm 10\%$) et les densités électroniques données par REX sont reportées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Valeurs de la densité électronique, densité massique et du ratio atomique Si:C:N:O des dépôts en fonction du débit de NH_3 lors de la synthèse.

Echantillon	D_{NH_3} (sccm)	Densité électronique (mol/cm ³)	Densité massique (g/cm ³)	Si:C:N:O
MO-Etude3-01	0	0,90	1,76	35:50:9:6
MO-Etude3-02	5	0,88	1,72	37:31:17:15
MO-Etude3-03	6,5	0,87	1,70	37:27:17:19
MO-Etude3-04	8	0,89	1,75	39:25:15:22
MO-Etude3-05	11	0,89	1,74	40:19:15:26

La proportion de Si dans les dépôts reste constante avec le débit de NH_3 lors de la synthèse, tandis que la proportion de C diminue fortement ($>$ facteur 2). La proportion de N augmente d'un facteur 2 lorsque le débit de NH_3 passe de 0 à 5 sccm puis elle se stabilise. On note une forte proportion en O pour les dépôts synthétisés avec NH_3 et une augmentation de cette proportion avec le débit de NH_3 . Ce type de comportement se retrouve dans les travaux de V. Kulikovsky (Kulikovsky, et al., 2014) qui a étudié l'effet d'un traitement thermique sous air de matériaux de type $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$ en fonction du taux de N_2 lors de la synthèse. Dans cette étude, il est montré que plus il y a de N dans la structure du matériau, plus l'oxydation de ce dernier est importante. Ce comportement se retrouve aussi dans les travaux de S. Bulou (Bulou, et al., 2012), qui explique que cette forte proportion en O est due à une oxydation post dépôt. Ce phénomène est amplifié par le fait que plus il y a de N dans la structure, plus la porosité est élevée. Les agents oxydants ont donc plus facilement accès aux sites « oxydables ». Il semblerait donc que les liaisons Si-C et, dans une plus forte proportion, Si-N, soient substituées par des liaisons Si-O de manière prématurée. Cette oxydation est moins importante dans le cas du réacteur BF car le réseau est à la limite d'une couche barrière.

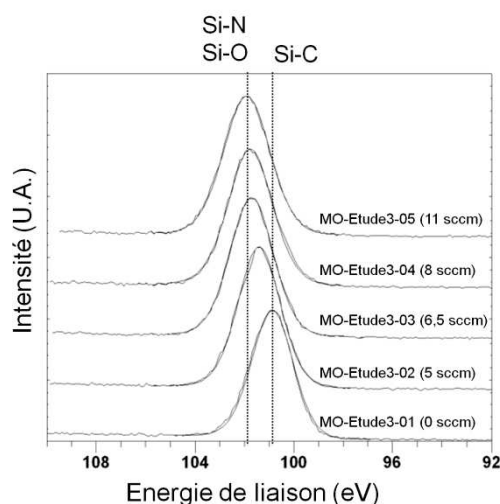


Figure 60 : Spectres XPS (pic Si 2p) des dépôts en fonction du débit de NH_3 lors de la synthèse.

Le pic Si 2p (Figure 60) se déplace de $\sim 100,9$ eV à $101,9$ eV pour des débits de NH_3 variant de 0 à 11 sccm. Ce déplacement est dû au changement d'environnement de Si, principalement engagé dans des liaisons Si-C pour de faibles débits d'ammoniac, qui diminuent au profit des liaisons Si-N et des Si-O pour de plus forts débits d'ammoniac.

Le pic C 1s est centré à 283,8 eV, soit entre l'énergie de liaison Si-C et celle des liaisons de type hydrocarbure (283,3 et 285 eV respectivement), indiquant que les atomes de carbone sont essentiellement liés à Si et à H. Avec l'augmentation du débit de NH_3 , la proportion de Si-H par rapport à Si-C devient plus importante.

Le pic N 1s est centré à 397,6 eV, soit au niveau des liaisons N-Si, indiquant que les atomes d'azote sont liés à Si.

Les résultats XPS permettent de dire que lorsque le débit de NH_3 augmente lors de la synthèse, les matériaux obtenus évoluent d'un carbonitrure de silicium fortement carboné (0 sccm) à un carbonitrure de silicium partiellement oxydé (11 sccm). Cependant les mesures XPS étant faites quelques jours après dépôt, il est possible que l'oxydation des échantillons, réalisés avec un fort débit en NH_3 , soit un phénomène post-dépôt. Les carbures de silicium ayant un indice de réfraction (2,63 à 633 nm) supérieur à celui des nitrures de silicium (2,01 à 633 nm) et de la silice (1,48 à 633 nm), la baisse de l'indice de réfraction des matériaux lorsque D_{NH_3} augmente lors de la synthèse est donc justifiée.

Les spectres d'absorbance IRTF correspondant aux échantillons MO-Etude3-01 à 05 sont présentés sur la Figure 61. Il n'y a pas de différence significative entre ces spectres normalisés par l'épaisseur, mise à part l'intensité relative des pics. On retrouve les pics caractéristiques des films de type $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ c'est-à-dire les pics N-H, C-H et Si-H

respectivement situés entre 3500-3200, 3000-2800 et 2270-2030 cm^{-1} et le massif compris entre 1300-630 cm^{-1} .

Seul le spectre de l'échantillon MO-Etude3-01 (0 sccm en NH_3) comporte des variantes :

- L'intensité des pics N-H stretching (3500-3200 cm^{-1}) et N-H bending (1180-1130 cm^{-1}) est très faible. Ce type de liaison est, par conséquent, dû principalement au précurseur NH_3 et non à HMDSN qui contient aussi une liaison N-H.
- Le pic Si-H stretching (2270-2030 cm^{-1}) change de forme et son sommet se déplace de 2120 cm^{-1} pour l'échantillon MO-Etude3-01 (0 sccm en NH_3) à 2180 cm^{-1} pour l'échantillon MO-Etude3-02 (5 sccm en NH_3). Ce déplacement est dû aux changements de l'environnement proche des atomes de Si, les atomes de carbone étant progressivement remplacés par des atomes d'azote et d'oxygène.
- Sans NH_3 , le sommet du massif centré entre 1300-630 cm^{-1} est nettement décalé vers les faibles nombres d'onde car il y a une forte proportion de liaisons Si-C et une faible proportion de liaisons Si-N. A l'opposé, dès qu'il y a dilution au NH_3 lors du dépôt, il semble que le maximum du pic principal du matériau déposé soit très proche de celui du pic de la liaison Si-N.

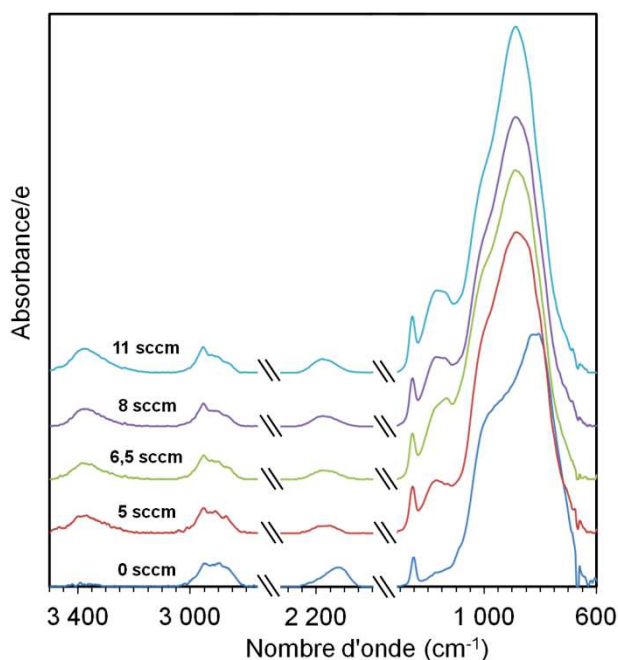


Figure 61 : Spectres d'absorbance IRTF des films a-SiC_xN_y:H en fonction du débit de NH_3 lors du dépôt à 230°C et 150 W.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse des spectres, nous avons décomposé le massif 1300-630 cm^{-1} . Les positions et les attributions des bandes sont répertoriées dans le Tableau 19. La Figure 62 (a) montre une décomposition typique pour MO-Etude3-03 (6,5 sccm en NH_3) dans la gamme de 1300 à 600 cm^{-1} . L'évolution des aires des bandes d'absorption correspondantes est tracée en fonction du débit d'ammoniac sur la Figure 62 (b).

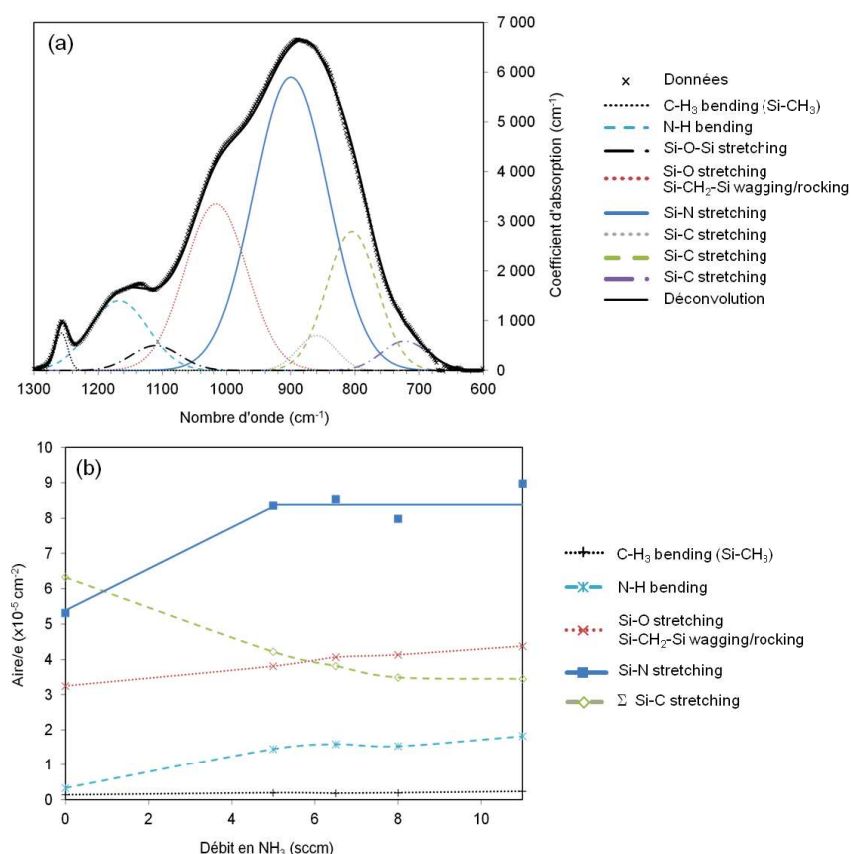


Figure 62 : Analyse IRTF de l'échantillon MO-Etude3-03 : (a) Décomposition du spectre IRTF ; (b) Evolution des aires (normalisées par l'épaisseur) des pics correspondants en fonction du débit de NH_3 lors de la synthèse à 230°C et 150 W.

Les décompositions se recoupent avec les résultats obtenus par XPS. Il y a une augmentation puis une stabilisation des liaisons Si-N stretching et N-H bending lorsque le débit de NH_3 lors de la synthèse augmente. Comme attendu, on note une diminution de la somme des aires des bandes associées aux liaisons Si-C stretching avec le débit de NH_3 .

Cependant, l'interprétation du comportement de la bande correspondant aux liaisons Si-O stretching est moins évidente. En effet, la croissance de l'aire de ce pic est moins marquée que la proportion en O obtenue par XPS. Ce phénomène s'explique par le fait que ce pic correspond à la somme de deux contributions : Si-O stretching et Si-CH₂-Si wagging/rocking. On suppose que l'aire du pic correspondant à la liaison Si-O devrait augmenter de la même manière que la proportion en O dans le matériau ; cependant, l'aire du pic Si-CH₂-Si diminuant avec le débit de NH_3 , cette augmentation est moins marquée.

Les intégrations des coefficients d'absorption des bandes C-H, N-H et Si-H sont présentées sur la Figure 63. La dilution en NH_3 lors de la synthèse a pour conséquence une augmentation du nombre de [N-H] au détriment de [C-H]. La bande Si-H diminue après l'ajout de NH_3 lors de la synthèse puis augmente avec D_{NH_3} . De la même manière, elle se déplace vers les hauts nombres d'onde (2125 à 2180 cm^{-1}). Ce déplacement est dû aux changements de l'environnement proche des atomes de silicium, les atomes de carbone étant remplacés par des atomes d'azote. Cet effet est renforcé par la forte proportion d'oxygène, son électronégativité étant plus forte que N et C. (Lucovsky, 1979)

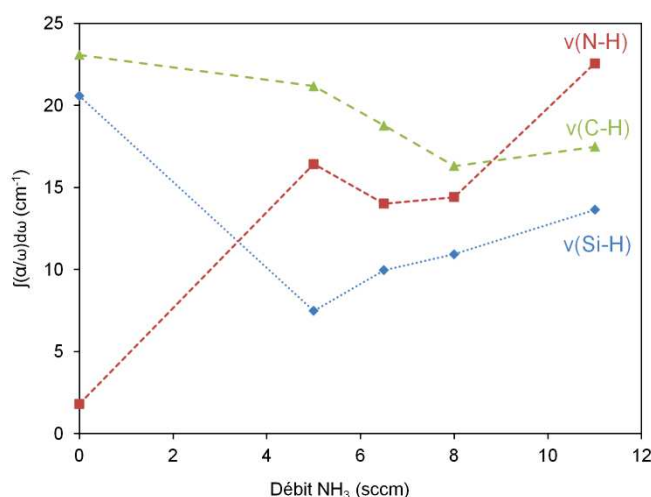


Figure 63 : Evolution des intégrations des coefficients d'absorption des bandes C-H, N-H et Si-H en fonction du débit de NH_3 lors de la synthèse à 230°C et 150 W.

Selon la méthode déjà présentée au chapitre précédent, on détermine, à partir des résultats IRTF, XPS et RRX, les concentrations [C-H], [N-H] et [Si-H] des échantillons MO-Etude3-01 à 05 à partir de l'intégration des bandes d'absorption IR correspondantes (Figure 63). Les concentrations atomiques sont rapportées sur la Figure 64. L'évolution des concentrations de Si, N et H est peu marquée sur la gamme $D_{\text{NH}_3} = 0$ à 11 sccm. A l'opposé, avec l'augmentation du débit de NH_3 lors de la synthèse, il y a une forte augmentation de la concentration d'oxygène (de 0,6 à $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$) et une forte diminution de celle de C (de 4,7 à $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$). Ces tendances entraînent des concentrations totales d'atomes dans les couches très proches et comprises dans la gamme $12,7\text{-}13,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$. Par conséquent, la densité massique des différents dépôts évolue peu.

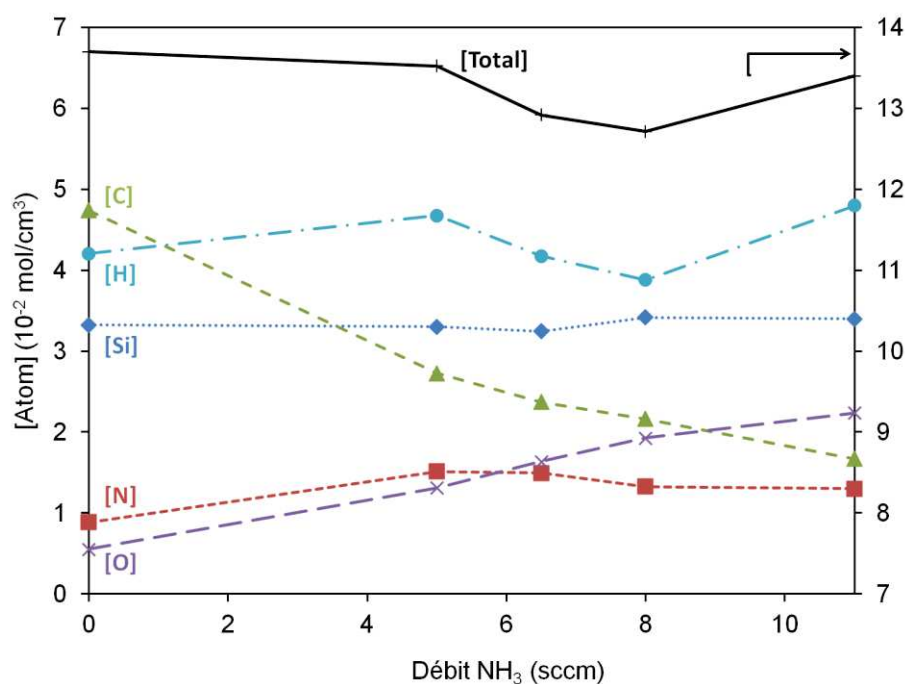


Figure 64 : Evolution des concentrations atomiques dans les dépôts en fonction du débit de NH₃ lors de la synthèse à 230°C et 150 W.

Deux conclusions peuvent être mises en avant suite à l'étude de l'influence du débit de NH₃ lors de la synthèse :

- Avec l'augmentation de D_{NH_3} lors de la synthèse, le matériau évolue d'une structure de type carbonitrure de silicium fortement carbonée (0 sccm) à un carbonitrure de silicium partiellement oxydé (11 sccm).
- La densité massique du matériau évolue très peu.

Dans ce qui suit, l'évolution des performances des membranes pour le transport de gaz purs est étudiée.

4.4.2 Propriétés de transport de gaz des membranes

a. Evolution des propriétés de transport de gaz en fonction du débit de NH₃ lors de la synthèse

Après la caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus en fonction du débit de NH₃ lors de la synthèse, nous allons nous intéresser aux performances en transport de gaz des membranes associées. Le Tableau 25 présente les épaisseurs des couches déterminées par ellipsométrie sur la base de dépôts réalisés sur wafer de silicium. En effet, il a été précisé dans le chapitre précédent que la nature du support (Si ou Al₂O₃- γ) avait peu d'influence sur les épaisseurs des matériaux déposés. En outre, il s'avère plus juste de déterminer les épaisseurs

par ellipsométrie que par MEB ; or l'ellipsométrie est peu adaptée aux supports céramiques ne réfléchissant pas assez la lumière.

Tableau 25 : Références, conditions de synthèse et épaisseur des dépôts réalisés en MO pour les mesures de transport de gaz à 230°C et 150 W.

Echantillon	Débit de NH ₃ (sccm)	Epaisseur en nm (Ellipso)
MO-Etude3-06	0	98
MO-Etude3-07	2	92
MO-Etude3-08	5	85
MO-Etude3-09	6,5	98
MO-Etude3-10	8	103
MO-Etude3-11	11	109

Des mesures de perméation de gaz purs He, N₂ et CO₂ ont été réalisées sur ces échantillons. Les Figure 65 présente les résultats obtenus à 150°C et la Figure 66 présente les sélectivités idéales $\alpha^*_{\text{He}/\text{N}_2}$ et $\alpha^*_{\text{He}/\text{CO}_2}$ qui en découlent (MO-Etude3-06 à 11).

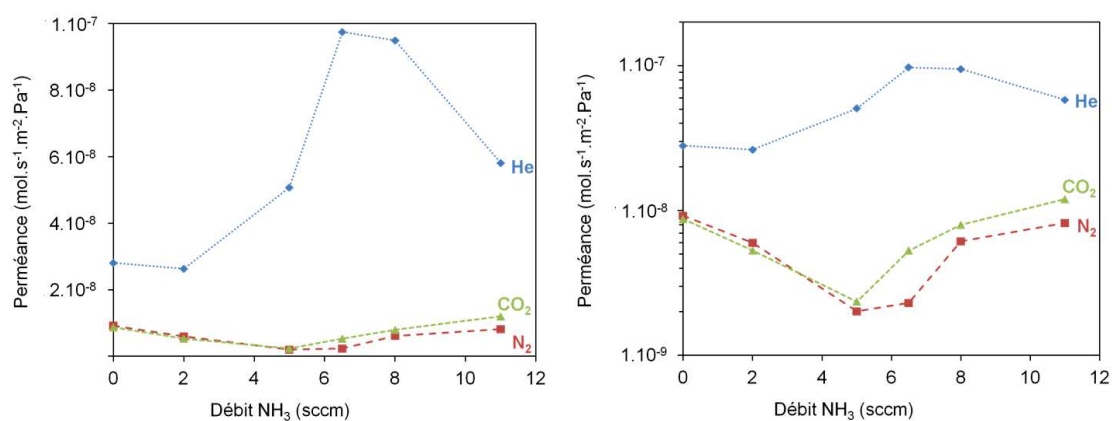


Figure 65 : Evolution des perméances de He, N₂ et CO₂ (à gauche : en échelle linéaire, à droite : en échelle logarithmique) en fonction du débit de NH₃ lors du dépôt à 230°C d'une membrane MO PECVD (Mesures à 150°C et ΔP= 1 bar).

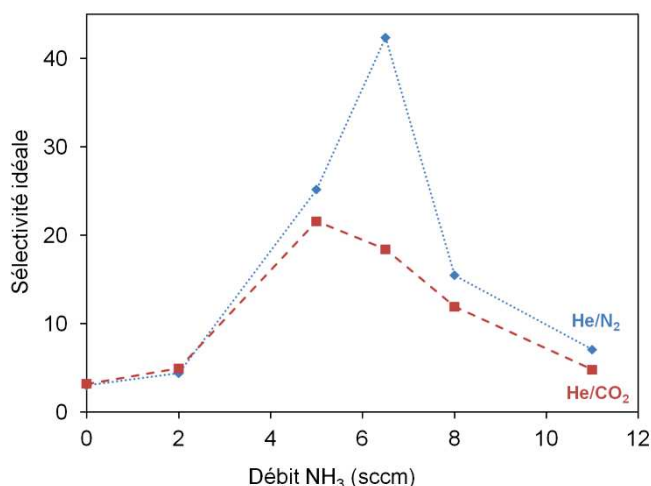


Figure 66 : Evolution des sélectivités idéales He/N₂ et He/CO₂ en fonction du débit de NH₃ lors du dépôt à 230°C d'une membrane MO PECVD (Mesures à 150°C et ΔP= 1 bar).

Les membranes réalisées sans NH₃ ou à des débits de NH₃ faibles présentent des perméances à He faibles ($<3.10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$) et des sélectivités idéales He/N₂ et He/CO₂ inférieures à 5, à 150°C. Les membranes obtenues avec des débits de NH₃ intermédiaires ($D_{\text{NH}_3} = 5$ et $6,5 \text{ sccm}$) présentent des perméances à He plus importantes jusqu'à $10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$) et des perméances de N₂ et CO₂ plus faibles ($<3.10^{-9} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$). Par conséquent, la sélectivité idéale He/CO₂ dépasse 20 et la sélectivité idéale He/N₂ dépasse 40 pour un débit de $6,5 \text{ sccm}$ en NH₃ (Figure 66). Passé cet optimum ($D_{\text{NH}_3} > 6,5 \text{ sccm}$), la perméance à He baisse progressivement alors que les perméances de N₂ et CO₂ remontent. Ce phénomène a pour conséquence de faire chuter les sélectivités idéales d'intérêt.

En plus de ces grandes tendances, le comportement du CO₂ semble différent de celui de N₂ : pour de faibles débits de NH₃, les perméances de N₂ et CO₂ sont sensiblement identiques alors que, dépassé l'optimum observé pour He, la perméance de CO₂ semble remonter un peu plus vite que celle de N₂.

b. Relations structure-propriétés

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence du débit de NH₃ lors de la synthèse sur les propriétés physico-chimiques des matériaux et les performances en transport de gaz des membranes associées afin de trouver un lien entre ces deux caractéristiques.

Au vu des résultats obtenus, le lien entre la structure du matériau et ses performances membranaires est moins évident que précédemment (Réacteur BF ou Réacteur MO/Étude de la puissance). En effet, les densités massiques restent similaires d'un matériau à l'autre, il est donc compliqué de raisonner avec ces résultats comme fait précédemment. La principale évolution réside dans la diminution de la concentration d'atomes de carbone et l'augmentation de la concentration d'atomes d'oxygène et dans une moindre mesure, de celle d'atomes

d'azote, avec l'augmentation du débit de NH_3 lors de la synthèse. Des atomes tétravalents (carbone) sont donc remplacés progressivement par des atomes O (divalent) et N (trivalent). Les liaisons formées par ces derniers sont donc moins contraintes et par conséquent, il y a une diminution de la rigidité du réseau avec l'augmentation du débit de NH_3 lors de la synthèse.

Pour des bas débits de NH_3 lors de la synthèse (0 à 2 sccm), le réseau étant contraint, la présence d'éventuels « défauts » mésoporeux ou super-microporeux dus à un mauvais « empilement » est possible. Les perméances à N_2 et CO_2 sont donc un peu plus élevées ($10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$), le transfert de ces molécules se faisant principalement par ces défauts. De plus, le transport thermiquement activé de He est faible ($\sim 3.10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$) car il y a une plus faible proportion d'ultra micropores. Les sélectivités idéales sont donc faibles.

Pour des hauts débits de NH_3 lors de la synthèse (11 sccm), le réseau étant moins rigide (plus forte présence de Si-O- et Si-NH), la membrane présente des pores plus gros et est plus souple. Le résultat sur les perméances est similaire : les perméances à N_2 et CO_2 sont plus fortes et la perméance à He est faible car ce gaz ne passe pas dans des ultramicropores.

Pour des débits de NH_3 intermédiaires (5 à 8 sccm), les membranes ont un comportement différent. Dans ce cas, la perméance thermiquement activée à l'He est maximale (proche de $10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$) car il y a une proportion plus grande d'ultramicro pores. CO_2 et N_2 sont arrêtés par ces petits pores ce qui implique que les sélectivités idéales sont élevées.

Lorsque $D_{\text{NH}_3} > 5 \text{ sccm}$, la perméance à CO_2 est supérieure à celle à N_2 . Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le diamètre cinétique de CO_2 est inférieur à celui de N_2 et aux éventuels effets de diffusion de surface.

4.4.3 Etude de la membrane optimale et comparaison avec la membrane optimale obtenue en BF

Une fois les paramètres optimaux déduits des différentes études paramétriques ($D_{\text{NH}_3} = 6,5 \text{ sccm}$ / $P = 150 \text{ W}$ / $T_{\text{substrat}} = 230^\circ\text{C}$), il s'avère pertinent de s'intéresser à l'évaluation des défauts de la membrane dite optimale, à ses performances en transport de gaz à différentes températures et à la détermination de l'énergie d'activation du transport de He.

Pour l'évaluation des défauts de la membrane optimale, des mesures de perméances à He et N_2 ont été réalisées pour des ΔP comprises entre 1 et 2 bars et des températures égales à la température ambiante ou 150°C . De la même façon qu'en 3.2.2, les paramètres du transport gazeux a et b sont déduits de la pente et de l'ordonnée à l'origine des régressions linéaires relatives aux perméances Π_X en fonction de ΔP pour les gaz He et N_2 et pour les températures ambiante et 150°C . Ces paramètres sont rassemblés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Paramètres a et b pour les gaz He et N₂ à 25 et 150°C pour la membrane optimale (MO).

Température	Gaz	Terme a (mol.s ⁻¹ .m ⁻² .Pa ⁻¹ .bar ⁻¹)	Terme b (mol.s ⁻¹ .m ⁻² .Pa ⁻¹)
ambiante	He	$7,9.10^{-10}$	$2,0.10^{-8}$
	N ₂	$-2,3.10^{-10}$	$5,5.10^{-9}$
150°C	He	$1,2.10^{-9}$	$9,5.10^{-8}$
	N ₂	$-1,4.10^{-10}$	$2,4.10^{-9}$

Pour N₂, à température ambiante comme à 150°C, le terme a est faible et négatif. Sachant que ce terme est relié au flux visqueux, on peut conclure que la membrane ne comporte pas de « défauts » (mésopores ou supermicropores) contrairement à la membrane optimisée en BF. Cette différence s'explique par le fait que la membrane optimale obtenue en MO est deux fois plus épaisse. Pour He, le flux visqueux passe de 4% à température ambiante à 1% à 150°C. Ce phénomène est dû à l'activation thermique du transport de He à travers la membrane, qui devient prépondérant en augmentant la température.

Au vu de la faible variation du transport de N₂ avec la température, la membrane semble avoir des dimensions de pores proches ou légèrement inférieures au diamètre cinétique de N₂ (0,36 nm).

L'énergie d'activation du transport de He est déduite de la courbe d'Arrhenius représentant $\ln \Pi_{\text{He}} = f(1/RT)$ (Figure 67).

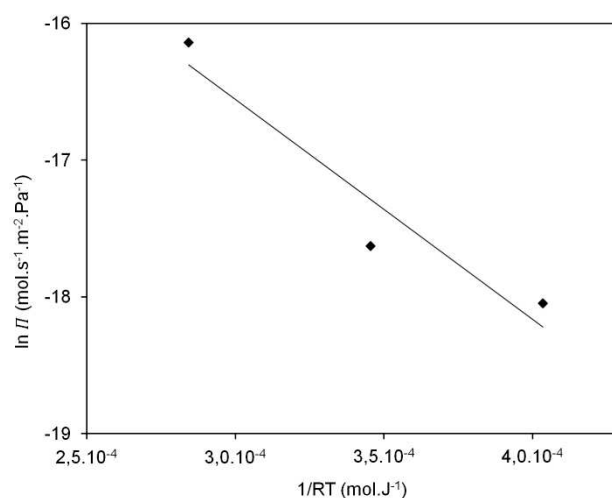


Figure 67 : Evolution de Π_{He} en fonction de $1/RT$ pour la membrane MO optimale (Mesures à $\Delta P = 1$ bar).

L'énergie d'activation obtenue pour le transport de He est de $\sim 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Par rapport au réacteur BF, celle-ci est deux fois moindre. Ce changement est dû à la différence entre le matériau obtenu en BF et en MO. Le Tableau 27 compare les différentes concentrations en éléments des deux types de membranes optimisées. Les concentrations en Si et C sont proches dans les deux matériaux. A l'opposé, le matériau BF comporte plus de N et de H alors que la concentration de O est plus faible que dans le matériau MO. La variation de la quantité de H est due à la concentration en liaison C-H plus importante dans le cas du réacteur MO ($2,7.10^{-2} \text{ mol/cm}^3$ pour MO et $0,9.10^{-2} \text{ mol/cm}^3$ pour BF). En MO, le matériau est donc plus proche d'une silice carbonée et hydrogénée alors qu'en BF, il est plus proche d'un carbonitrure de silicium. En considérant que les liaisons divalentes de O sont plus « souples » que les liaisons trivalentes formées avec N et que la plus grande quantité de C-H traduit un caractère plus polymère pour le matériau MO, on peut conclure que l'énergie d'activation pour le transport de He est plus faible car le réseau est moins rigide dans le cas du réacteur MO.

Tableau 27 : Concentrations des différents éléments composant les membranes aux performances optimales en BF et MO.

Réacteur	Concentration (10^{-2} mol/cm^3)				
	Si	C	N	O	H
BF	3,7	2,3	2,6	0,3	2,6
MO	3,2	2,4	1,5	1,6	4,2

Le Tableau 28 compare les performances des membranes optimisées en BF et en MO. Afin de s'affranchir de la différence des épaisseurs, le transport des gaz sera exprimé en perméabilité et non pas en perméance. La perméabilité à He est plus élevée pour la membrane synthétisée en BF, alors que les perméabilités en N_2 et CO_2 sont plus faibles, ce qui a pour conséquence de meilleures sélectivités idéales pour cette membrane. Ce phénomène peut être expliqué par la plus grande rigidité du réseau, comme exposé précédemment.

Tableau 28 : Comparaisons des perméabilités et sélectivités idéales maximales mesurées à 150°C pour les membranes obtenues en BF et MO.

Réacteur	Perméabilité ($10^{-16} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)			Sélectivité idéale	
	He	N ₂	CO ₂	He/N ₂	He/CO ₂
BF	120,0	1,2	4,8	97	25
MO	97,5	2,3	5,2	41	20

4.4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les paramètres optimaux de synthèse ($T = 230^\circ\text{C}/D_{\text{Ar}} = 1 \text{ sccm}/D_{\text{HMDSN}} = 1 \text{ sccm}/D_{\text{NH}_3} = 6,5 \text{ sccm}$) ont été déterminés afin d'obtenir une membrane dont les performances en transport gazeux sont satisfaisantes. A 150°C , la membrane affiche des perméances à He de l'ordre de $10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ et des sélectivités idéales He/N₂ supérieures à 40 et He/CO₂ = 20 à 150°C . Pour des raisons techniques, ces membranes n'ont pas pu être testées à 400°C .

Afin d'amorcer le transfert de ces membranes vers l'industrie, il est nécessaire de tester la membrane dans des conditions qui s'approchent des conditions réelles (mélange gazeux sec et humide) et de transférer le dépôt PECVD sur des supports de plus grande résistance mécanique en remplaçant la géométrie plane des supports par une géométrie tubulaire. Ces approches font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4.5 : Membranes PECVD a-SiC_xN_y(O):H pour la séparation de gaz : premier pas vers le transfert industriel

Après optimisation de la membrane, l'objectif était de s'approcher des conditions de fonctionnement réelles c'est à dire en mélange de gaz sec ou humide jusqu'à 400°C (projet MISHY). Ce transfert s'est fait en deux grandes étapes.

La première étape a consisté à étudier les performances d'une membrane M_{plan} synthétisée sur support plan IKTS, non plus en gaz purs, mais en mélange modèle de gaz industriels. Le mélange étudié est composé d'hydrogène, de mono- et dioxyde de carbone et de méthane.

La seconde étape a consisté à changer la géométrie du substrat : de la géométrie plane à la géométrie tubulaire. Deux types de tubes en alumine ($\varnothing_{\text{pores}} = 5 \text{ nm}$) ont été utilisés, respectivement fournis par CTI SA (partenaire dans MISHY) et par IKTS Fraunhofer. Ces membranes sont nommées M_{tube1} et M_{tube2} , respectivement. En géométrie tubulaire, des analyses de transport gazeux ont pu être réalisées jusqu'à 400°C.

4.5.1 Des gaz purs au mélange gazeux en géométrie plane

a. Performances en gaz purs

Le but ici étant de comparer les mesures en gaz purs et en mélange, les conditions de préparation de la membrane M_{plan} destinée aux tests sont proches des conditions de synthèse précédemment optimisées (Tableau 29). On rappelle les performances en gaz purs de cette membrane dans le Tableau 30.

Tableau 29 : Paramètres de synthèse par PECVD de la membrane M_{plan} destinée aux tests de séparation de mélange de gaz (support plan IKTS).

Paramètre de synthèse	Valeur
Température	230°C
Puissance	130 W
Débit en Ar	1 sccm
Débit en HMDSN	1 sccm
Débit en NH ₃	5 sccm

Tableau 30 : Performances en perméance de gaz purs de la membrane M_{plan} ($\Delta P = 1$ bar et support plan IKTS).

T _{mesure}	Perméance			Sélectivité idéale	
	(10 ⁻⁹ mol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)			α^*	
	He	N ₂	CO ₂	He/N ₂	He/CO ₂
19°C	26,8	3,6	4,4	7,5	6,1
150°C	73,0	3,8	5,0	19,0	14,5

La couche présente les caractéristiques propres aux membranes présentées dans le chapitre précédent. Le transport de He étant thermiquement activé, la perméance est triplée de 19°C à 150°C pour une $\Delta P = 1$ bar. Les perméances de N₂ et CO₂ étant quasi constantes en fonction de la température, les sélectivités idéales He/N₂ et He/CO₂ augmentent et atteignent 19 et 14,5 respectivement.

b. Performances en mélange gazeux sec

La membrane M_{plan} a été analysée en mélange gazeux sec dans le pilote MEGA. Ce mélange est composé de H₂/CH₄/CO/CO₂ dans les proportions volumiques 40%/10%/30%/20%, pour une pression transmembranaire $\Delta P = 2$ bar et des températures allant de 19 à 150°C. Dans le cas du mélange gazeux sec, l'amont de la membrane avant mesure, est mis sous vide (10⁻² mbar/15 min) pour éviter au maximum l'éventuelle influence de l'humidité sur les mesures de perméance à température ambiante. L'évolution des perméances en fonction de la température est présentée sur la Figure 68.

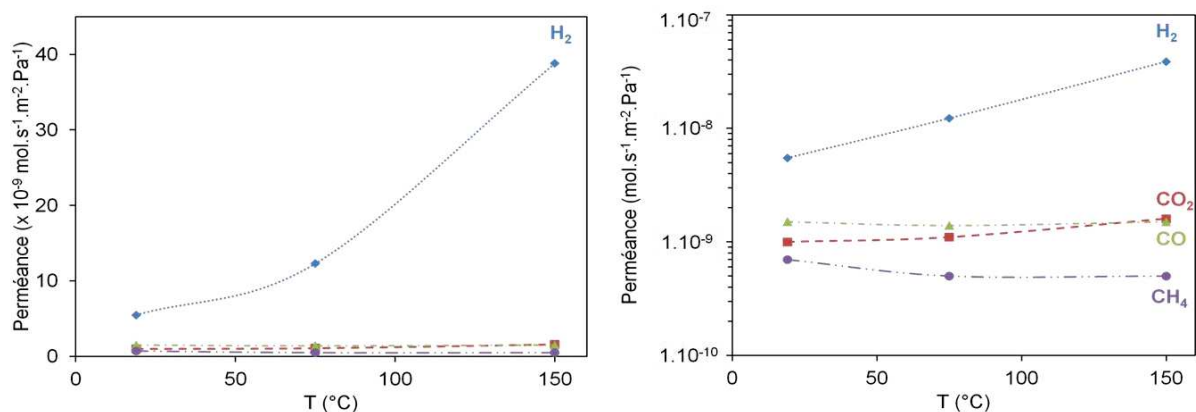


Figure 68 : Evolution avec la température des perméances de H₂, CO₂, CO et CH₄ (à gauche : en échelle linéaire, à droite : en échelle logarithmique) de la membrane PECVD M_{plan} (Mesures à $\Delta P = 2$ bar).

Sur la gamme 19°C-150°C, la perméance de H₂ augmente d'un ordre de grandeur (forte contribution du transport thermiquement activé). On atteint une perméance maximale, à 150°C, de $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$. Cependant, la perméance de He (en gaz pur) est bien supérieure. Cette importante différence est attribuable surtout à la différence de diamètre cinétique entre les deux gaz (289 pm pour H₂ contre 260 pm pour He), mais aussi aux effets concurrentiels de sorption/diffusion des molécules de gaz contenues dans le mélange (interactions différentes avec le matériau membranaire selon la nature du gaz). La perméance de CH₄ décroît très faiblement sur la plage de températures étudiée, CH₄ semble ne passer qu'à travers les quelques « défauts » où le flux est visqueux ou de Knudsen. La perméance du CO₂ augmente légèrement dans l'intervalle 19-150°C alors que celle du CO reste constante. La Figure 69 présente un résumé des perméances des différents gaz en fonction de leurs diamètres cinétiques. La courbe prouve le comportement de type tamis moléculaire de la membrane M_{plan}.

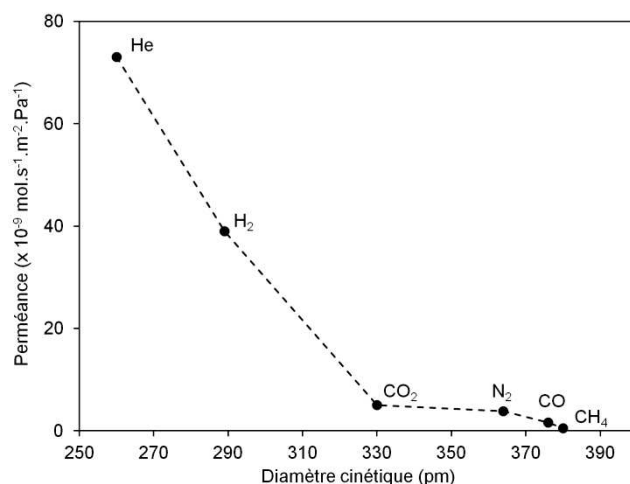


Figure 69 : Evolution des perméances des gaz (He/N₂ en gaz purs et H₂/CO₂/CO/CH₄ en mélange de gaz) en fonction de leurs diamètres cinétiques pour la membrane M_{plan} (Mesures à 150°C et $\Delta P = 2$ bar).

L'évolution des facteurs de séparation avec la température sont présentés sur la Figure 70. Ces valeurs ne sont pas dépendantes des perméances obtenues sur la Figure 68 car les facteurs de séparation prennent en compte les proportions de gaz en amont de la membrane. Dans la gamme de température 19-150°C, les facteurs de séparation H₂/CO et H₂/CH₄ augmentent fortement, de 2 à 19. Les deux gaz (CO et CH₄) ont le même comportement vis-à-vis de H₂ car ils ont sensiblement le même diamètre cinétique (376 et 380 pm, respectivement).

Le facteur de séparation H₂/CO₂ est caractérisé par la même tendance ; cependant la croissance est moins marquée, de 2 à 12. Ce phénomène s'explique par le fait que le diamètre cinétique du CO₂ (330 pm) est plus faible que ceux du CO et du CH₄.

En assimilant le diamètre cinétique de He à celui de H₂ (260 et 289 pm, respectivement) et celui de N₂ à CO (364 et 376 pm, respectivement), la comparaison entre les performances de la membrane en gaz purs et en mélange peut être faite. On retrouve des sélectivités idéales He/N₂ et He/CO₂ avec la même tendance que les facteurs de séparation H₂/CO et H₂/CO₂.

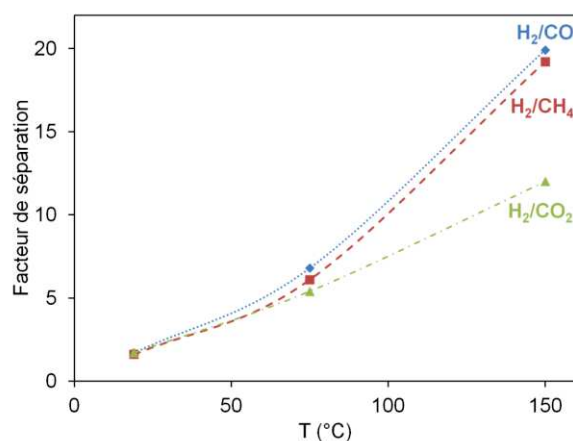


Figure 70 : Evolution avec la température des facteurs de séparation H₂/CO, H₂/CO₂ et H₂/CH₄ de la membrane M_{plan} (Mesures à $\Delta P = 2$ bar).

c. Performances en mélange gazeux humide

La membrane a ensuite été caractérisée en mélange gazeux humide. Les mesures ont été réalisées pour une humidité proche de 100%, pour $\Delta P = 2$ bar et des températures allant de 75 à 150°C. Les mesures à température ambiante n'ont pas pu être faites car les débits des différents gaz, en aval de la membrane, n'étaient pas assez importants. L'évolution des perméances en fonction de la température est présentée sur la Figure 71 et comparée aux résultats en mélange sec.

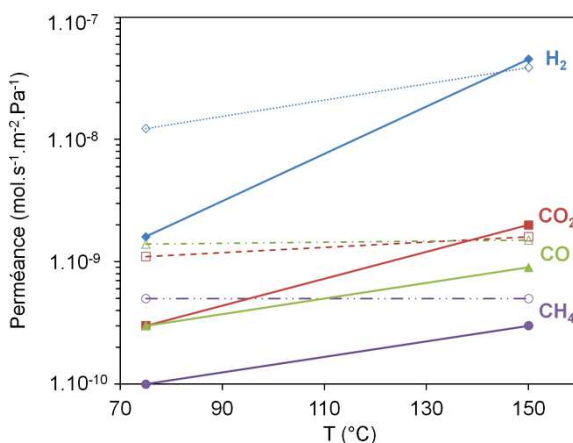


Figure 71 : Evolution en fonction de la température des perméances à H₂, CO₂, CO et CH₄ en mélange gazeux : taux d'humidité à 0% (marqueurs vides et lignes pointillées); puis taux d'humidité proche de 100% (marqueurs et lignes pleins) de la membrane M_{plan} (Mesures à $\Delta P = 2$ bar).

A 75°C sous taux d'humidité proche de 100%, les perméances sont quatre fois plus faibles en moyenne pour les 3 gaz CO₂, CO et CH₄ et d'un ordre de grandeur plus faible pour H₂, par rapport au mélange gazeux sec. Ce phénomène peut être expliqué par « l'effet

colmatant » de l'eau adsorbée en surface de la membrane mais aussi à l'intérieur où les pores peuvent être partiellement bloqués.

A 150°C, l'adsorption de l'eau par la membrane est moins importante. Par conséquent, les perméances des gaz CO et CH₄ sont plus élevées qu'à 75°C. Cependant, leurs perméances restent plus faibles que pour le mélange sec car une certaine quantité d'eau peut encore être adsorbée et la vapeur d'eau est toujours présente au sein du mélange. Il y a donc compétition entre ces cinq constituants.

Le comportement de CO₂ est différent de celui des autres gaz. C'est le seul parmi les trois gaz CO₂, CO et CH₄ dont la perméance à 150°C est plus élevée en présence d'humidité qu'à sec. Ce phénomène ne peut pas être expliqué par la plus forte solubilité dans l'eau de CO₂ (Scharlin, 1996) par rapport à CO et CH₄ (Cargill, 1990) (Clever, et al., 1987) à 150°C et sous $\Delta P = 1$ bar car l'eau, dans ces conditions, est à l'état vapeur. Le comportement de H₂ est similaire à celui de CO₂ ; il y a une augmentation plus marquée de sa perméance. On suppose que ce phénomène est dû à l'effet décroissant du colmatage des ultramicropores par H₂O quand la température augmente de 75 à 150°C ce qui tend à exacerber le phénomène d'activation thermique.

L'évolution avec la température des facteurs de séparation associés est présentée sur la Figure 72.

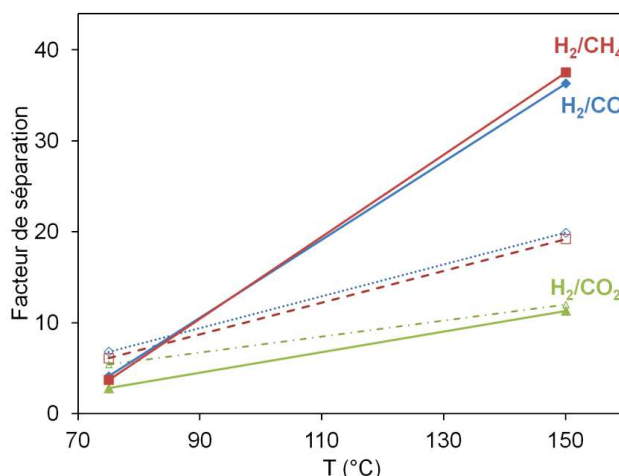


Figure 72 : Evolution avec la température des facteurs de séparation H₂/CO, H₂/CO₂ et H₂/CH₄ en mélange gazeux : taux d'humidité proche de 100% (marqueurs et lignes pleins) ; et taux d'humidité à 0% (marqueurs vides et lignes pointillées) de la membrane M_{plan} (Mesures à $\Delta P = 2$ bar).

A 75°C, les perméances plus faibles des gaz en atmosphère humide comparées à celles mesurées à sec, surtout dans le cas de H₂, induisent une légère diminution des facteurs de sélectivités H₂/autres gaz.

A 150°C, les facteurs de séparation H_2/CO et H_2/CH_4 sont similaires alors que H_2/CO_2 est moins important. Sachant que les facteurs de séparation prennent en compte les proportions du mélange gazeux en amont de la membrane, le comportement différent entre CH_4 et CO par rapport à CO_2 s'explique par la différence des diamètres cinétiques de CH_4 et CO par rapport à celui de CO_2 . Les séparations H_2/CO et H_2/CH_4 sont favorisées par la présence d'eau. A 150°C, ces facteurs de séparation passent de 20 à sec à ~36 sous atmosphère humide. Le facteur de séparation H_2/CO_2 semble très peu affecté à 150°C par la présence d'eau car les perméances de H_2 et CO_2 sont peu affectées par l'atmosphère sèche ou humide.

d. Conclusion

Des mesures de séparation de mélange de gaz secs et humides ont été réalisées jusqu'à 150°C avec une membrane M_{plan} , sur support plan IKTS.

En mélange sec, malgré une diminution de la perméance lorsqu'on remplace He par H_2 , la perméance à H_2 et les facteurs de séparation H_2/CO , H_2/CO_2 , H_2/CH_4 à 150°C montrent que la membrane M_{plan} est sélective à H_2 dès 150°C.

En mélange humide à 150°C, la membrane possède une stabilité hydrothermale suffisante. Les performances de sélectivité à H_2 semblent même augmentées en présence d'eau, comme le montrent les facteurs de séparation H_2/CO et H_2/CH_4 plus élevés sous humidité qu'à sec.

Le matériau membranaire a-SiCN(O):H PECVD est donc très prometteur. Cependant la géométrie du substrat utilisé doit être changée du plan au tube afin de transférer ces membranes à l'échelle industrielle.

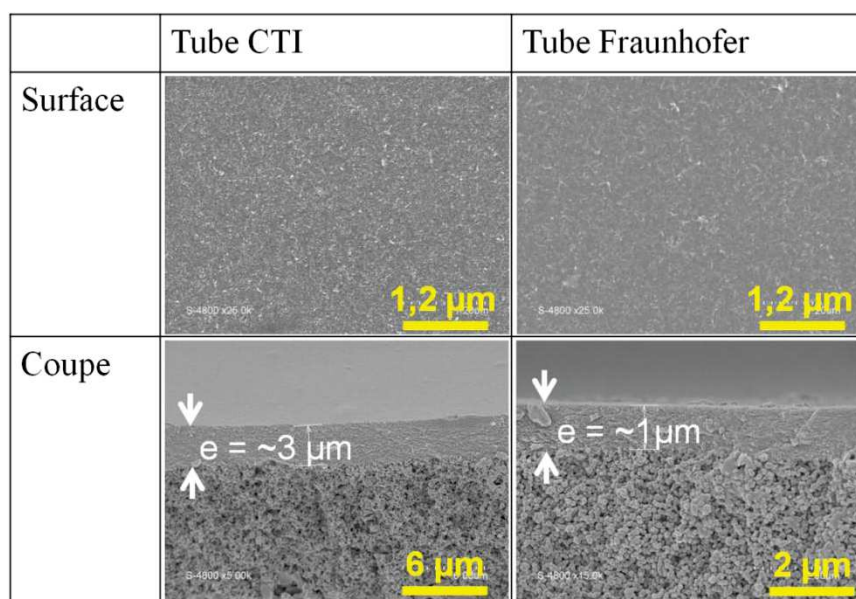
4.5.2 De la géométrie plane à la géométrie tubulaire

a. Caractérisation des tubes

Deux modèles de tubes ont été utilisés pour le dépôt des couches PECVD : ceux fournis par IKTS Fraunhofer et ceux fournis par le partenaire CTI. Ces deux supports ont été décrits en Partie 2. Ils ont été caractérisés en imagerie MEB afin de déterminer si leur état de surface est adapté au dépôt d'une couche de faible épaisseur par PECVD. Deux points ont fait l'objet de cette étude morphologique.

La première observation concerne l'état de surface. Les images MEB obtenues sont présentées dans le Tableau 31.

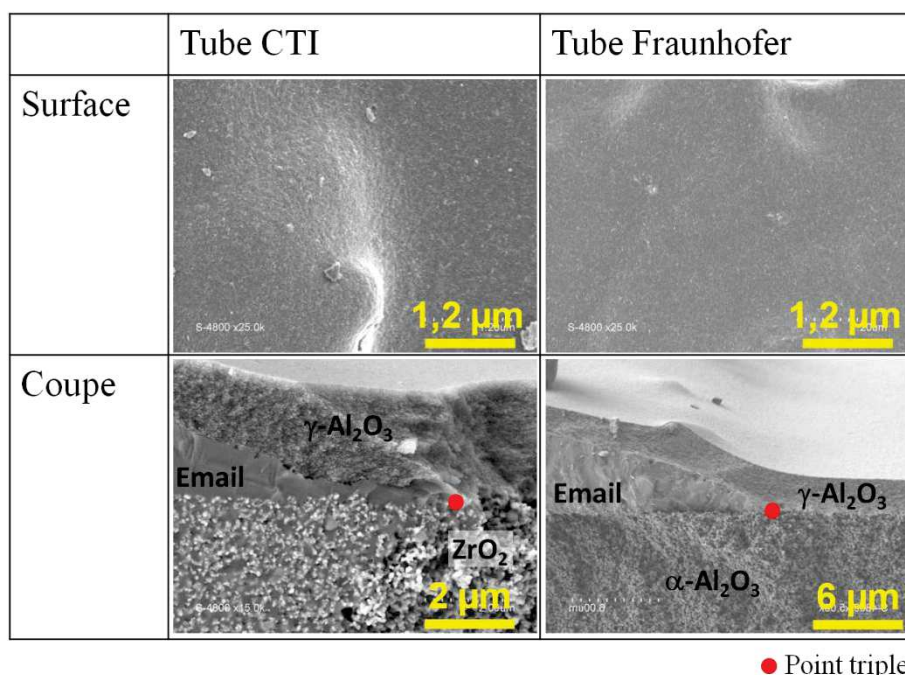
Tableau 31 : Images MEB des deux supports tubulaires asymétriques γ -Al₂O₃.



En coupe, la couche d'alumine des tubes CTI est plus épaisse (facteur 3) par rapport aux tubes IKTS Fraunhofer. Au niveau de la surface, les tubes CTI présentent une couche d'alumine plus granuleuse que les tubes Fraunhofer. Les deux types de tubes présentent une surface homogène ; cependant la présence de quelques défauts mésoporeux n'est pas à écarter.

La seconde observation concerne le contrôle de la continuité de la surface finale (dépôt d'alumine- γ) notamment au niveau du « point triple ». Ce point sur les micrographies MEB en coupe est la ligne de l'extrémité de l'émail entre le support macroporeux et la couche superficielle d'alumine- γ mésoporeuse, puisque l'émail est déposé à chaque extrémité du tube sur environ 10 mm sur le tube macroporeux, avant la couche finale. L'extrémité de l'émail conditionne le recouvrement de la couche d'alumine- γ ; il ne doit pas comporter de « marche abrupte » à cet endroit qui pénaliserait localement la conformité de la membrane PECVD. En outre, la couche superficielle doit recouvrir l'émail pour éviter tout défaut d'étanchéité. Les observations MEB de ces zones sont présentées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Images MEB des deux supports tubulaires asymétriques $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ au niveau du « point triple ».



Pour les deux modèles de tubes, la couche $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est synthétisée après le dépôt de l'email. En surface, des irrégularités sont observées sur la couche. Cependant, elles ne semblent pas être de taille suffisante pour pénaliser la qualité de la membrane déposée par PECVD. En coupe, la couche $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adhère parfaitement au support et à l'email. La seule différence entre les deux tubes est que dans le cas de CTI, l'email a imprégné le support macroporeux.

Les deux tubes semblent compatibles avec le dépôt d'un film PECVD. Cependant, les possibles aspérités ponctuelles sur toute la surface de la couche $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tout le long du tube pourraient altérer le recouvrement par ce film. Pour pallier ces défauts potentiels, un dépôt PECVD plus épais a été synthétisé sur les tubes.

b. Dépôt PECVD sur tube

La première étape du transfert des supports plans aux supports tubulaires a consisté en la mise en rotation du tube lors de la synthèse du dépôt PECVD. Nous avons préalablement étudié la formation du dépôt sur un tube sans rotation pendant l'étape PECVD. Le tube revêtu a ensuite été caractérisé par imagerie MEB à différents endroits. Les résultats sont présentés sur la Figure 73.

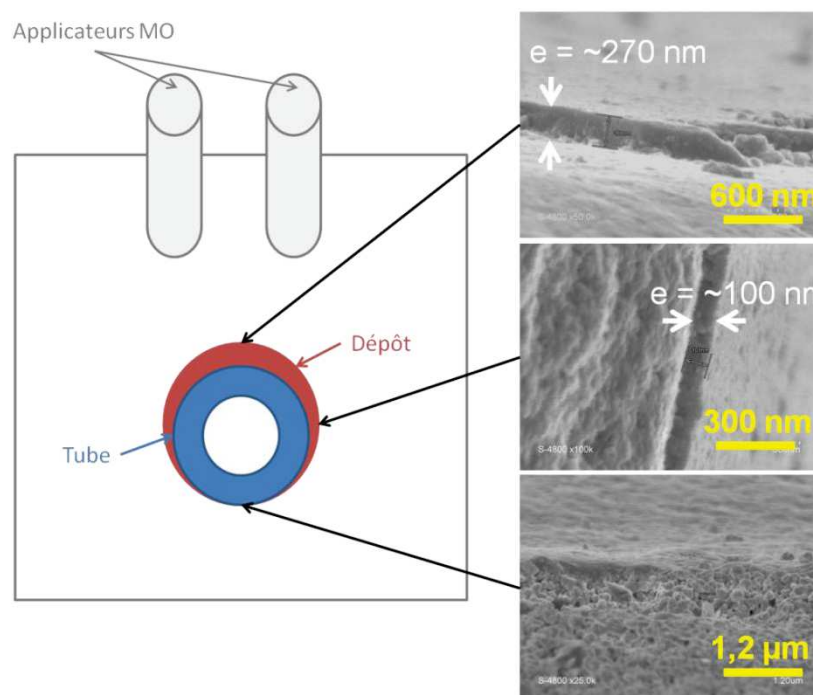


Figure 73 : Schéma représentant un dépôt PECVD obtenu sans rotation et images MEB correspondant à différentes zones de la surface du tube.

L'épaisseur de la couche PECVD n'est pas constante sur la totalité de la circonférence du tube. En effet, sur la partie la plus proche et en regard direct des applicateurs MO, la couche PECVD a une épaisseur d'environ 270 nm. Plus la distance applicateur – dépôt augmente et moins la surface à recouvrir est « visible » par ces applicateurs, plus le dépôt devient mince. A l'opposé des applicateurs, la couche est tellement fine qu'elle ne recouvre pas entièrement la surface du support. Il peut y avoir deux raisons à ce phénomène : la densité des radicaux condensables dans le plasma diminue lorsque la distance aux applicateurs augmente, et/ou le tube agit comme un masque vis-à-vis de la face non exposée aux applicateurs. La rotation du tube est donc nécessaire pour uniformiser l'épaisseur du dépôt.

L'épaisseur minimale requise pour recouvrir la couche superficielle d'alumine a été déterminée. Elle doit tenir compte des aspérités présentes sur la surface d'alumine- γ . Pour cela, plusieurs dépôts avec des épaisseurs différentes ont été réalisés sur des tubes CTI. Des mesures de perméance à N_2 ont été faites en fonction de ΔP à température ambiante pour déterminer la qualité du recouvrement. En effet, si le recouvrement n'est pas parfait, localement à chaque rupture de conformité, le flux de N_2 est visqueux et il augmente avec la pression. Les tubes n'étant pas exactement identiques, ces mesures de perméance n'ont pas pu être exploitées en valeur absolue. Seule la variation de perméance en fonction de ΔP a été retenue.

La première membrane réalisée correspond à un dépôt de 30 min dans les conditions de synthèse optimales retenues pour les supports plans, soit des débits de Ar, HMDSN et NH_3

de 1 ; 1 et 6,5 sccm, respectivement, et une température de substrat de 230°C. Dans ces conditions, on obtient un dépôt d'environ 260 nm d'épaisseur, comme mesuré au MEB (Figure 74). Les mesures de la perméance à N₂ en fonction de la ΔP sont présentées sur la Figure 75.

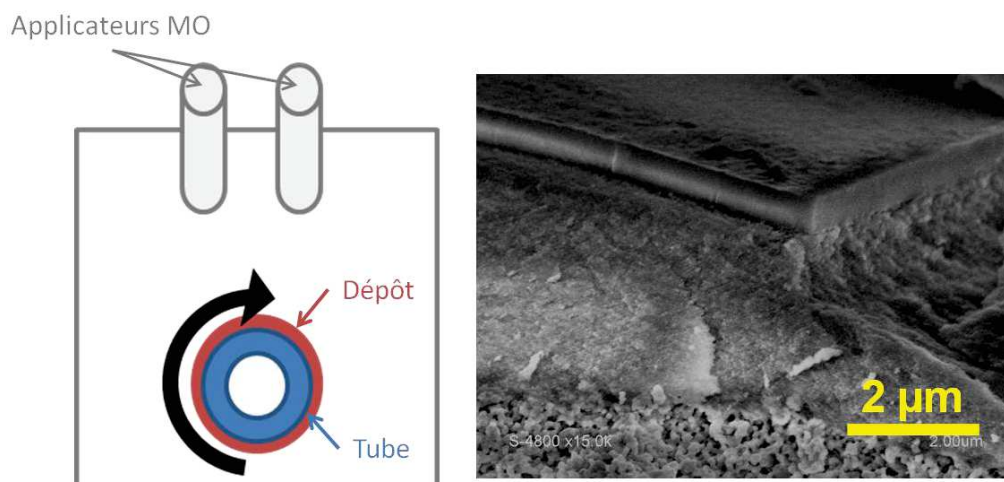


Figure 74 : Schéma représentant un dépôt PECVD synthétisé avec rotation et image MEB correspondant.

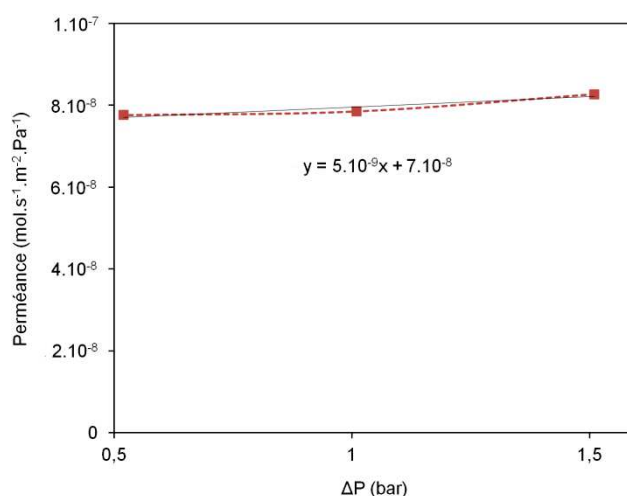


Figure 75 : Evolution de la perméance de N₂ à température ambiante en fonction de la pression transmembranaire à travers un dépôt PECVD d'épaisseur ~260 nm sur tube CTI.

A température ambiante, la contribution du flux visqueux pour le transport de N₂ est évaluée à 6% pour une pression transmembranaire faible ($\Delta P = 1$ bar). Pour des pressions transmembranaires plus élevées ($\Delta P = 2$ bar), elle dépasse les 10%. Le transport de N₂ au niveau des défauts de recouvrement n'est donc pas majoritaire mais ne peut pas être négligé.

Pour pallier ce problème, le temps de dépôt a été doublé (de 30 minutes à 1 heure) avec des paramètres de synthèse identiques. Dans ces conditions, on obtient un dépôt d'environ 570 nm (mesure au MEB). L'évolution de la perméance de N₂ en fonction de la pression transmembranaire est présentée sur la Figure 76. A température ambiante, il n'y a pas de contribution du flux visqueux au transport de N₂. La couche recouvre les éventuels défauts ponctuels en surface du support tubulaire. Le transport se fait donc par une diffusion de type Knudsen et/ou par diffusion microporeuse.

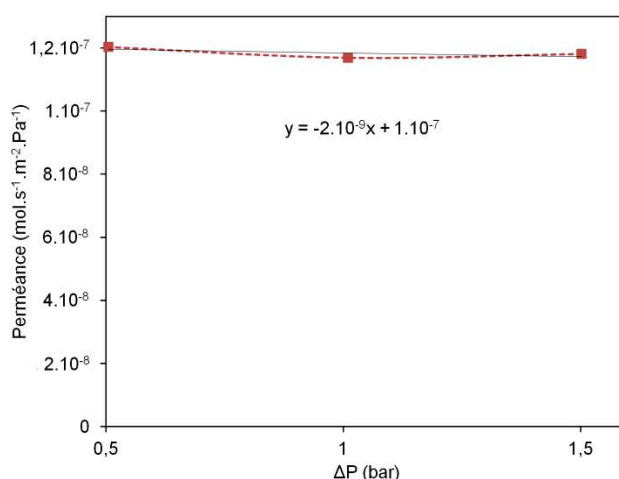


Figure 76 : Evolution de la perméance de N₂ à température ambiante en fonction de la pression transmembranaire pour un dépôt de ~570 nm sur tube CTI.

A titre d'observation, on notera que la perméance à N₂ est de $8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ pour une épaisseur de 260 nm (Figure 75) sur le premier support et de $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ pour une épaisseur de 570 nm (Figure 31) sur le second. La tendance inverse était attendue, donc cela montre le caractère non reproductible d'un support à l'autre.

c. Evolution des performances aux gaz de la température ambiante jusqu'à 400°C

Deux membranes ont été préparées dans des conditions optimales (1 h de dépôt) sur les deux types de tubes, CTI (M_{tube1}) et IKTS Fraunhofer (M_{tube2}).

Des mesures de perméances de gaz purs (He, N₂ et CO₂) ont d'abord été réalisées à $\Delta P = 1$ bar et dans une gamme de température allant de l'ambiante à 400°C. Chaque membrane a subi deux cycles consécutifs de mesures (Figure 77) avec retour intermédiaire à la température ambiante. Les résultats obtenus pour la membrane M_{tube1} sont présentés sur la Figure 78.

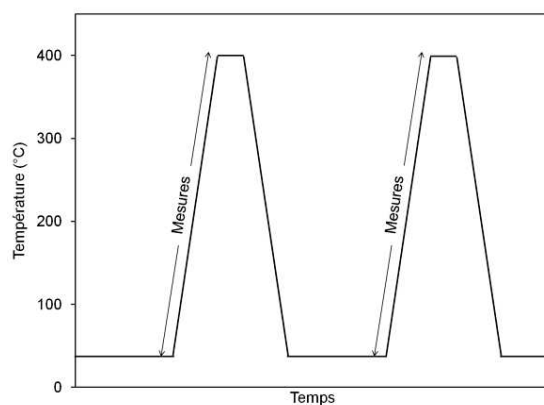


Figure 77 : Cycles de températures appliqués lors des mesures de perméance des membranes déposées sur tubes.

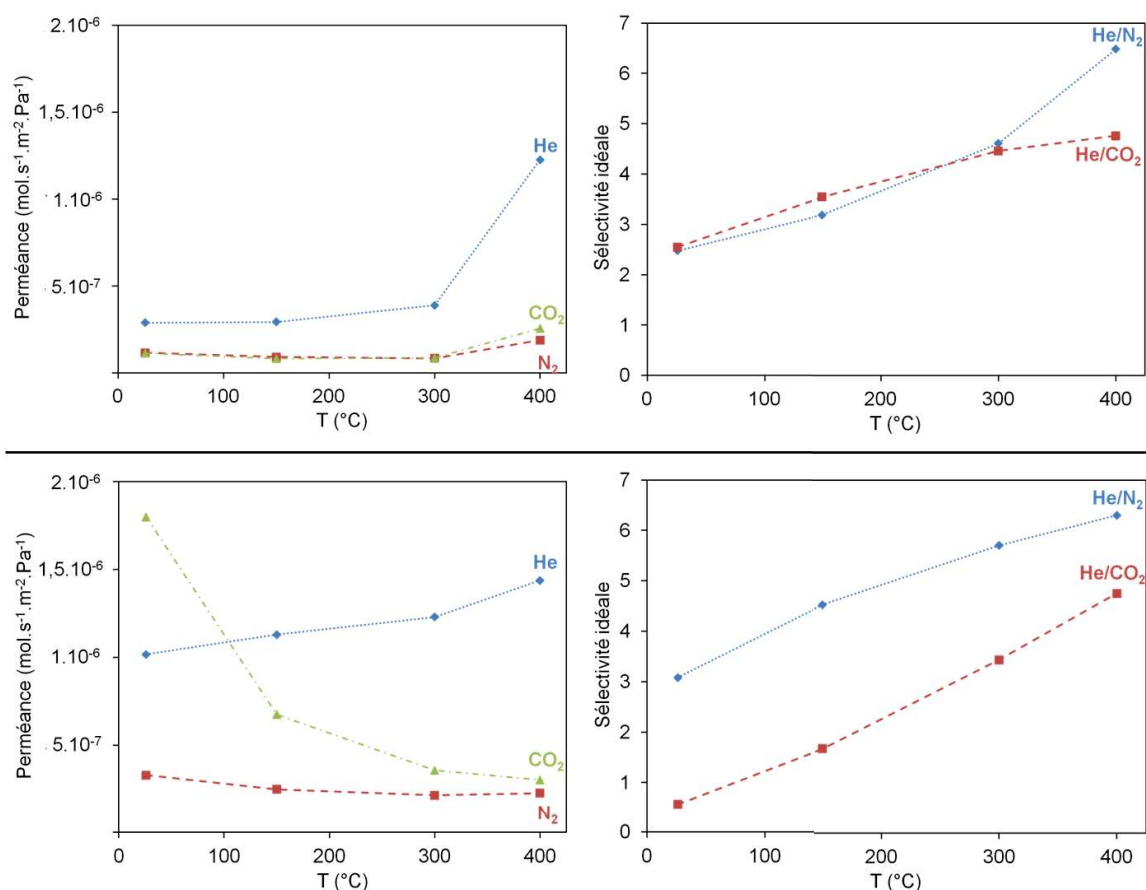


Figure 78 : Evolution des perméances à He, N₂ et CO₂ (gauche) et sélectivités idéales associées (droite) de M_{tube1} en fonction de la température pour les deux cycles (1^{er} cycle : haut et 2nd cycle : bas) (Mesure à $\Delta P = 1$ bar).

Pour le 1^{er} cycle, il y a deux régimes de perméances. Avant 300°C, la perméance à He augmente un peu avec la température tandis que les perméances à N₂ et CO₂ diminuent légèrement. C'est le comportement typique d'une membrane microporeuse dont le diamètre des pores est proche ou inférieur au diamètre cinétique de CO₂ (0,33 nm). Les sélectivités

idéales He/CO₂ et He/N₂ sont de l'ordre de 4. Après 300°C, il y a une forte augmentation de la perméance à He (facteur 3) apparentée à une contribution majoritaire d'un mécanisme de translation de gaz activé thermiquement. Cependant, les perméances à N₂ et CO₂ augmentent aussi mais de façon moindre. La sélectivité idéale He/N₂ augmente jusqu'à 6,5 à 400°C. Pour tenter de comprendre pourquoi les perméances de CO₂ et N₂ augmentent entre 300°C et 400°C, le même matériau a été déposé sur wafer de silicium et traité à 400°C pendant 1 heure sous vide afin d'étudier son évolution par IRTF. Les spectres IRTF réalisés avant et après ce traitement thermique, sont présentés sur la Figure 79. Seul le massif entre 600-1300 cm⁻¹ est représenté car il n'y a pas d'évolution des liaisons Si-H, C-H et N-H. Le matériau semble s'être légèrement oxydé lors du traitement. Le déplacement du massif (600-1300 cm⁻¹) vers les hauts nombres d'ondes indique que l'intensité des bandes Si-N (900 cm⁻¹) et/ou Si-C (800 cm⁻¹) diminue au profit de la bande Si-O-Si (1010 cm⁻¹). Il pourrait donc y avoir une légère restructuration (interne) du réseau à cause de la proportion non négligeable d'oxygène dans le matériau. Il se peut aussi que les joints en graphite utilisés pour l'étanchéité du tube aient subi une légère altération entre 300°C et 400°C.

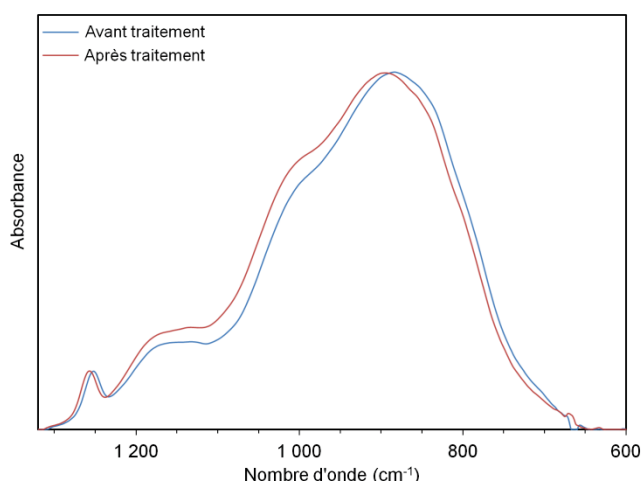


Figure 79 : Spectre d'absorbance IRTF de la membrane PECVD optimisée avant et après traitement à 400°C pendant 1 heure sous vide.

Lors du 2nd cycle, les performances de la membrane sont différentes. Ce phénomène est attribué au changement de la chimie et de la structure de la couche au cours du premier cycle, au-delà de 300°C (Figure 79). Les effets de ces modifications se traduisent par les observations suivantes :

- L'augmentation de toutes les perméances à 25°C par rapport au cycle 1 est attribuable à une légère ouverture de la taille des pores. En particulier, une légère dilatation du réseau avec la température pourrait en être la cause.

- On conserve le caractère de tamis moléculaire de la membrane. En effet, la perméance à He est thermiquement activée alors que la perméance à N₂ diminue avec la température. Cette fois-ci, la perméance à N₂ ne remonte pas à 400°C, preuve que le matériau et/ou le joint graphite sont plus stables. La membrane ne semble pas avoir développée de défauts car la perméance à N₂ est sensiblement la même entre les deux cycles.

- L'évolution avec la température de la perméance du CO₂ change radicalement entre les deux cycles. Dans le 1^{er} cycle, CO₂ se comportait de la même manière que N₂ alors que dans le 2nd cycle, à température ambiante, sa perméance est nettement supérieure et diminue progressivement d'un ordre de grandeur jusqu'à 400°C. Ce comportement a déjà été observé par l'équipe de H. Richter (Jüttke, et al., 2013) lors du passage d'une membrane de type SiCN à une membrane SiOC. Ce phénomène est attribuable à un couplage d'effets associant la sorption du CO₂ sur les sites d'oxydation et la restructuration interne du matériau observée en IRTF. Malgré ce changement de comportement pour $T \leq 300^\circ\text{C}$, les valeurs de perméabilités He/N₂ et He/CO₂ sont conservées à 400°C entre les 2 cycles.

Les mesures ont été également réalisées sur la membrane déposée sur tube Fraunhofer (M_{tube2}). Les résultats sont présentés sur la Figure 80. Pour les deux cycles, les comportements de He, N₂ et CO₂ sont les mêmes que dans le cas de la membrane réalisée sur tube CTI. Les deux types de supports (CTI et Fraunhofer) n'étant pas strictement les mêmes, les perméances aux gaz à 400°C sont inférieures à celles obtenues précédemment, d'un facteur 2, ce qui peut expliquer l'augmentation des sélectivités idéales. Pour He, la perméance passe de $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ à $7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ et les sélectivités idéales passent de 6 à 10 et de 5 à 7 pour He/N₂ et He/CO₂, respectivement, avec le changement de tube.

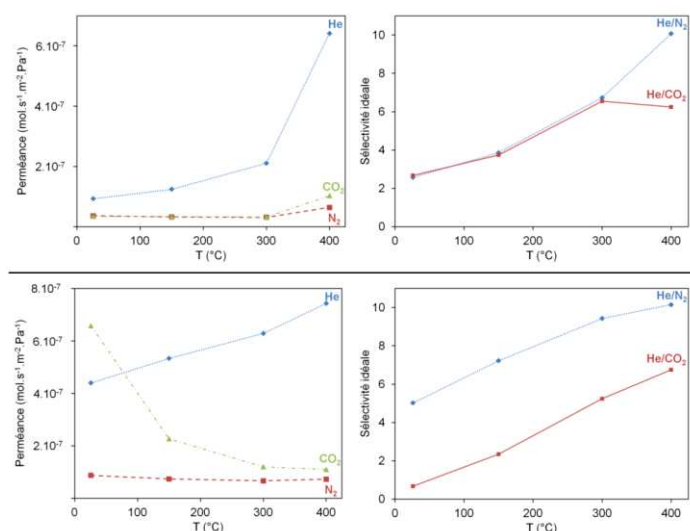


Figure 80 : Evolution des perméances He, N₂ et CO₂ (gauche) et sélectivités idéales associées (droite) de M_{tube2} en fonction de la température pour les deux cycles (1^{er} cycle : haut et 2nd cycle : bas) (Mesures à $\Delta P = 1 \text{ bar}$).

La membrane M_{tube2} a ensuite été étudiée pour la séparation d'un mélange gazeux sec de composition $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}/\text{CO}_2$ dans les proportions 40/10/30/20% dans le pilote MEGA. Pour $\Delta P = 2$ bar et des températures allant de 25 à 150°C, les résultats de perméances sont présentés sur la Figure 81.

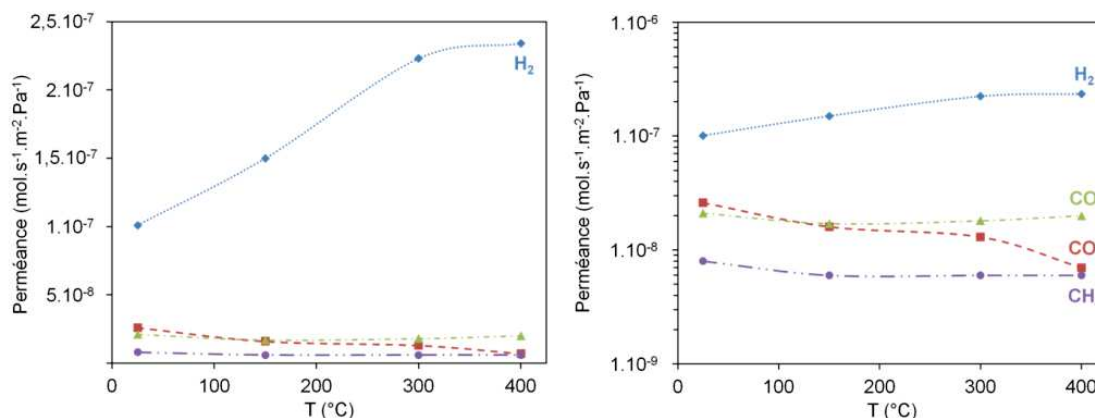


Figure 81 : Evolution en fonction de la température des perméances H_2 , CO_2 , CO et CH_4 (à gauche : perméances en échelle linéaire, à droite : perméances en échelle logarithmique) de M_{tube2} en mélange gazeux sec (Mesures à $\Delta P = 2$ bars).

Sur la gamme 25°C - 400°C, la perméance de H_2 augmente d'un facteur 2 avec la température. Elle atteint une valeur de $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ à 400°C. Cependant, cette perméance est inférieure à celle obtenue pour He en gaz pur comme dans le cas de la membrane déposée sur support plan. Les perméances de CO et de CH_4 décroissent très faiblement sur la plage de température ce qui est le comportement attendu pour une membrane ultramicroporeuse dont le diamètre des pores est inférieur au diamètre cinétique de CO (0,376 nm) et CH_4 (0,38 nm). La perméance de CO_2 diminue d'un facteur 3 dans l'intervalle 25°C - 400°C. Les effets de sorption du CO_2 sont réduits par rapport aux résultats de perméances en gaz purs. Il faut noter aussi que les valeurs de perméance à CO_2 , CO et CH_4 sont en dehors des gammes de calibration du chromatographe ; ces valeurs sont donc entachées d'une forte incertitude. Un compromis entre une épaisseur de dépôt suffisante pour couvrir la rugosité de surface du support et des perméances assez élevées pour le chromatographe, serait à trouver pour pallier cette limitation dans l'utilisation de la chromatographie.

Les facteurs de séparation associés aux différentes perméances sont présentés sur la Figure 82.

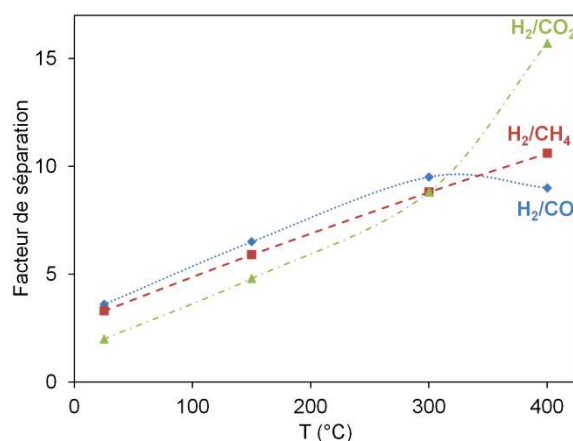


Figure 82 : Evolution en fonction de la température des facteurs de séparation H₂/CO, H₂/CO₂ et H₂/CH₄ de M_{tube2} en mélange gazeux sec. (Mesures à ΔP= 2 bars).

Dans la gamme de température 25-400°C, les facteurs de séparation H₂/CO et H₂/CH₄ augmentent de 3 à 10 avec la température. Les deux gaz (CO et CH₄) ont le même comportement vis-à-vis de H₂ car ils ont sensiblement le même diamètre cinétique (376 et 380 pm, respectivement).

De la même manière que sur les supports plans, la croissance du facteur de séparation H₂/CO₂ est la plus marquée (de 2 à 16).

d. Conclusion

Dans ce sous-chapitre, il était question du transfert des membranes PECVD optimisées d'un support plan à un support tubulaire.

Dans un premier temps, il a été mis en évidence que la rotation des tubes était nécessaire afin d'obtenir une couche d'épaisseur régulière sur la totalité de la circonférence.

Dans un deuxième temps, il a été montré qu'un dépôt plus épais (facteur 5) que sur support plan était nécessaire, pour combler les éventuels défauts (mésopores ou super-micropores) du support tubulaire, et par conséquent obtenir des sélectivités aux gaz tels que He ou H₂. Malgré cette augmentation de l'épaisseur de la membrane, les performances obtenues sont inférieures à celles obtenues sur support plan. Cette diminution est principalement expliquée par la nette différence de qualité de surface entre plans et tubes.

Le dernier sous chapitre était consacré à l'étude des performances aux gaz dans une gamme de température allant de l'ambiante à 400°C dans le cas de gaz purs et d'un mélange gazeux sec. Pour l'étude en gaz purs, deux cycles de mesure ont été effectués. On en déduit qu'il y a un changement de structure de la membrane et des joints graphites lors du 1^{er} cycle. Ce changement a pour effet une modification du comportement de la membrane dans la

gamme 25-300°C lors du 2nd cycle. Cependant, il est à noter que les performances de permselectivité à H₂ à 400°C sont conservées lors des deux cycles. Pour les mesures en mélange gazeux, la compétitivité entre les différentes espèces gazeuses à la surface de la membrane provoque une diminution des perméances et une augmentation des facteurs de sélectivité.

Cette première étape du changement d'échelle du laboratoire à l'industrie des membranes obtenues par PECVD est positive. En effet, un transport thermiquement activé de H₂ a été mise en évidence, ce qui permet d'envisager une utilisation de ce matériau comme membrane permselective à H₂ à 400°C. Cependant, les contraintes dues à la qualité des tubes restent un verrou technologique à l'obtention des performances fixées par le cahier des charges du projet MISHY.

Comparaison avec les données de la littérature

Dans une optique de comparaison des résultats de cette étude à ceux de la littérature, la Figure 83 présente un graphique des performances en transport de gaz (perméance à H_2 et sélectivité idéale H_2/N_2), dans la gamme de température 500-600°C, de différentes membranes de type silice, palladium et PDC (polymer-derived ceramic), dont celles issues de cette étude. Ce graphique est inspiré des travaux de L.M. Robeson (Robeson, 2008) qui compare des membranes de type polymère. De la même manière que pour les polymères, il a été proposé une droite au-dessus de laquelle les membranes permselectives à H_2 deviennent très intéressantes par leur perméance à H_2 et leur sélectivité idéale H_2/N_2 élevées à 400-500°C. On se propose donc de positionner les membranes $a-SiC_xN_y(O):H$ étudiées ici par rapport à cette droite. La limitation des mesures à 150°C, dans le cas de la membrane déposée en MO sur support plan, a nécessité une extrapolation des performances à 400°C une augmentation exponentielle de He avec la température (Figure 67 avec régime de diffusion microporeuse « pur ») ; nous avons donc calculé la perméance théorique de He à 400°C à partir de l'équation de la droite $\Pi_{He} = f(1/RT)$. Il a été supposé que la perméance de N_2 était constante sur la gamme température ambiante - 400°C.

En assimilant les valeurs de perméances de He à celles de H_2 , les performances en transport de gaz des membranes déposées sur supports plans (points rouges sur la Figure 83) sont au-dessus de la droite, comparables à celles des membranes à base de palladium. Ces membranes présentent donc un bon compromis entre perméance et sélectivité à He, tout en respectant les contraintes de stabilité et de coût. Cependant, dans le cas de la membrane préparée en réacteur MO, l'extrapolation des performances à 400°C est à considérer avec précaution vu les hypothèses faites pour leur calcul. Dans le cas du support tubulaire (point bleu sur la Figure 83), les performances sont moindres (en-dessous de la droite) surtout s'agissant de la sélectivité idéale He/N_2 . Ces résultats sont principalement liés à la qualité de surface du support tubulaire.

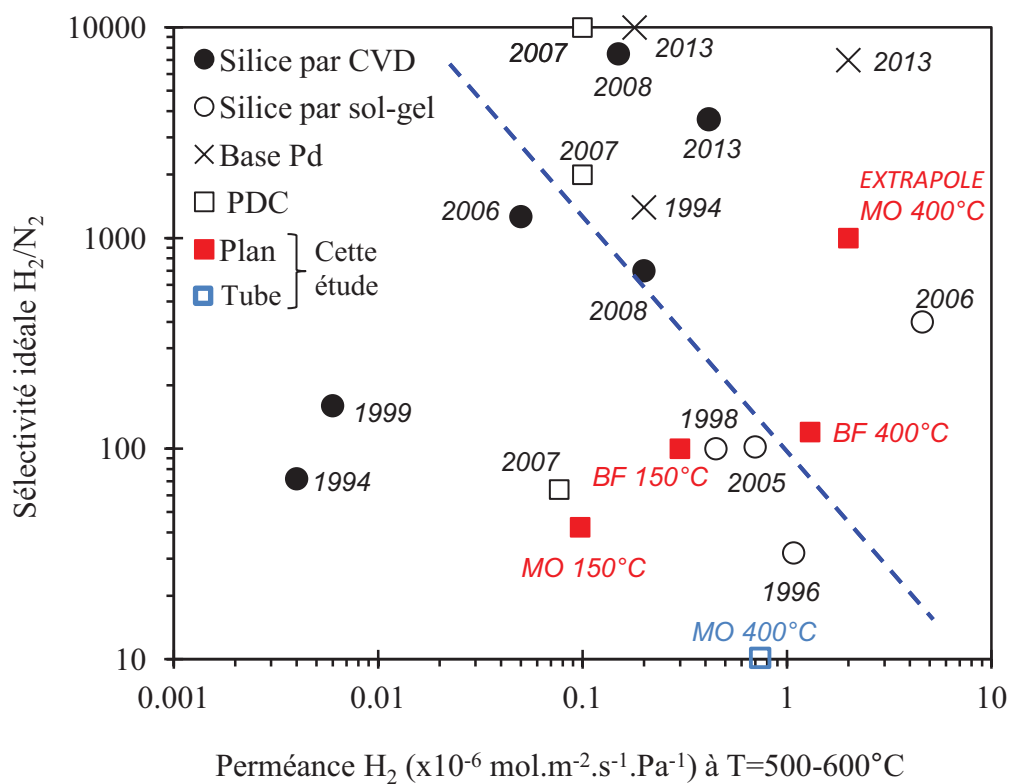


Figure 83 : Evolution de la sélectivité idéale H_2/N_2 (ou He/N_2) en fonction de la perméance de H_2 (ou He) pour différents types de membranes tirées de la littérature et issues de cette étude.

Conclusions et perspectives

Cette thèse avait pour but de synthétiser des membranes PECVD $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ perméselective à H_2 . L'objectif visé par le projet MISHY (auquel ces travaux de thèse ont été rattachés) étant la constitution d'un module membranaire pour couplage aux unités PSA déjà utilisées en industrie, la membrane devait répondre à certains critères : un bon compromis perméance à H_2 et sélectivité H_2/CO_2 et une stabilité hydrothermale à 400°C .

Les notions de bases abordées dans la partie bibliographique ont permis de cerner cette problématique. A l'aide de la compréhension des mécanismes de transport à travers une membrane pour la purification des gaz et des données de perméselectivité à H_2 des membranes recensées dans la littérature, les membranes poreuses de type non-oxyde à base de silicium sont apparues comme les plus prometteuses pour cette application, tant au niveau de leurs performances que de leur stabilité (thermique et hydrothermale). L'étude bibliographique a en outre démontré la grande versatilité de la technique PECVD pour obtenir des matériaux de grande qualité, présentant notamment des tailles de pores (de l'ordre de quelques angströms) et des structures chimiques parfaitement contrôlées. L'intérêt des dépôts PECVD pour la purification de l'hydrogène a été confirmé par un état de l'art sur les membranes de séparation de gaz réalisées par ce procédé, avec, *in-fine*, un focus sur les résultats de la thèse de W. Kafrouni réalisée à l'IEM (thèse UM2, 2009), comme prémices à ce travail.

Dans un premier temps, différents couches de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ ont été réalisées à partir du mélange de précurseurs HMDSN/ NH_3 dans un réacteur BF en faisant varier la température et la pression de NH_3 lors de la synthèse. Il a été conclu que les dépôts devaient être préparés à une température de 300°C afin d'être stables thermiquement. En outre, la combinaison des caractérisations par XPS, IRTF et RRX a permis une évaluation précise des concentrations atomiques, liaisons et fragments chimiques contenus dans les films minces $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{O})\text{:H}$ en fonction de la pression de NH_3 dans le réacteur BF. Il en a été déduit que plus la pression de NH_3 augmente, plus la concentration atomique de N dans les matériaux augmente aussi. Cette augmentation a pour conséquence une réduction des mailles du réseau formant les matériaux, induisant un effet barrière aux gaz (He inclus). Sur la base de ces résultats expérimentaux, le modèle CRN a été utilisé pour visualiser un modèle moléculaire de ces couches PECVD. Dans la suite de l'étude, ces modèles moléculaires ont été corrélés aux performances en transport de gaz (He , N_2 et CO_2) à 150°C des membranes associées. Pour clore cette partie consacrée au réacteur BF, les performances d'une membrane optimisée ont été mesurées pour une température de 400°C . Ces résultats étant en accord, et meilleurs dans le cas de la perméance, avec le cahier des charges du projet MISHY ($\Pi_{\text{H}_2} = 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ et

$\alpha^*_{H_2/CO_2} = 50$), le transfert de cette technologie dans un réacteur micro-ondes (facilement « up-scalable ») pouvait alors s'envisager.

La suite des travaux était donc focalisée sur la préparation des couches de $SiC_xN_y:H$ dans un réacteur MO. De la même manière qu'en BF, les variables de l'étude paramétrique étaient la température ainsi que le débit de NH_3 lors de la synthèse. Un troisième paramètre, la puissance électrique du plasma, a également été étudié. Une relation entre la structure et les performances au transport de gaz des matériaux a été établie. Avec l'augmentation de la puissance électrique fournie au plasma, les matériaux présentent une densité massique plus importante ayant un impact sur les performances de la membrane. Une puissance plasma intermédiaire de 150 W a été jugée comme optimale. Le changement des performances au transport de gaz à 150°C de la membrane préparée à 150 W avec l'augmentation du débit de NH_3 a été expliqué par la diminution de [C] tétravalent au profit de [O] divalent et [N] trivalent dans le matériau diminuant la contrainte du réseau. La membrane optimale a été obtenue pour un débit de NH_3 en milieu de gamme ($D_{NH_3} = 6,5$ sccm), conduisant à un réseau « modérément » contraint. Après déduction de ces conditions optimales, les travaux se sont orientés vers un début de transfert de la technologie du laboratoire vers l'industrie.

La première étape du transfert était le remplacement des gaz purs (He , N_2 et CO_2) par un mélange gazeux (H_2 , CO , CO_2 et CH_4) sec ou humide. Il a été montré, en mélange gazeux sec, que malgré une légère diminution de la perméance de H_2 par rapport à He , la membrane conserve une bonne perméselectivité à H_2 . En mélange gazeux humide, les performances sont conservées et semblent même s'améliorer dans le cas de la séparation des couples de gaz H_2/CO et H_2/CH_4 , ce qui est la preuve de la stabilité hydrothermale des membranes préparées.

La seconde étape était le remplacement du support plan par un support tubulaire. Après une optimisation des paramètres de synthèse, le dépôt de couche sur tube en externe a permis de mettre en évidence une sélectivité avérée pour les gaz de petites tailles à 400°C (He en gaz pur et H_2 en mélange gazeux). Cette approche a ainsi permis de prouver la stabilité thermique des membranes de géométrie tubulaire à 400°C. Cependant, les performances sur tube sont bien en deçà de celles obtenues sur support plan. L'explication réside dans le fait que les supports tubulaires, utilisés dans cette étude, présentent des contraintes mécaniques dues à la géométrie tubulaire et des qualités de surface peu adéquates pour assurer la bonne conformité d'un dépôt superficiel.

Lors de cette thèse, la faisabilité de préparation de membranes PECVD de type $a-SiC_xN_y:H$ perméselectives à H_2 a été confirmée. Les performances de ces membranes en termes de compromis perméance/sélectivité sont comparables à celles des membranes à base de palladium recensées dans la littérature et de coût moindre. En outre, leur stabilité hydrothermale a été prouvée jusqu'à 150°C et leur performances maintenues sous mélange

gazeux sec jusqu'à 400°C. Cependant, des problèmes de stabilité sont à craindre dans des conditions d'usage plus « dures ». En effet, la forte proportion en oxygène dans les couches obtenues en MO pourrait conduire à une oxydation rédhibitoire pour le bon fonctionnement en séparation gazeuse des membranes. Pour pallier cette limitation, le choix de conditions de synthèse plus drastiques (plus fortes température et/ou puissance de dépôt) pourrait être une solution. En vue d'une utilisation de ces matériaux à l'échelle industrielle, l'autre problème majeur ne réside pas uniquement dans la couche PECVD mais au niveau du substrat utilisé présentant une porosité asymétrique avec une couche de taille de pores 5nm en extérieur. Cette configuration augmente considérablement les difficultés de manipulation surtout lorsque les tubes sont fabriqués loin de l'endroit où ils sont recouverts par la membrane PECVD, ce qui a été le cas lors de cette étude à l'échelle du laboratoire.

Une approche multicouches PECVD pourrait s'avérer une solution intéressante pour l'adéquation des couches fonctionnelles (membranes) à la géométrie membranaire tubulaire, si prisee dans l'industrie. Industriellement, il suffirait de rapprocher les lieux de mise en forme des couches critiques (couches mésoporeuses et PECVD) afin de limiter les manipulations intermédiaires.

Finalement, ces membranes de carbonitrure de silicium partiellement oxydé ont été étudiées à l'IEM dans trois réacteurs PECVD différents : réacteur BF capacitif sans chauffage (W. Kafrouni), réacteur BF tubulaire avec dépôt à 300°C et réacteur MO avec dépôt à 230°C (cette étude). Nous avons donc acquis un nombre important d'informations et pouvons maintenant dresser quelques conclusions générales. Même si les analyses physicochimiques des dépôts diffèrent d'un réacteur à l'autre, il s'avère que la concentration relative entre C et N est primordiale et conditionne fortement les performances de ces membranes PECVD permsélectives à He et H₂. L'évolution des performances de ces membranes en fonction de ce rapport C/N n'est pas triviale et dépend beaucoup du réacteur. Il en est de même pour la température de surface lors du dépôt PECVD qui stabilise partiellement le matériau membranaire du point de vue de sa tenue thermique et de sa tenue hydrothermale.

L'application future envisagée ici était la séparation de l'hydrogène à grande échelle. Mais d'autres applications peuvent être aussi envisagées comme l'utilisation de ces membranes pour la détection. En effet, leur propriété de permsélectivité à H₂ au-dessous de 400°C et leur synthèse par PECVD les rend facilement intégrables dans des dispositifs de capteur en microélectronique.

Bibliographie

- Abdollahi, M., Yu, J., Liu, P., Ciora, R., Sahimi, M., & Tsotsis, T. (2012). Ultra-pure hydrogen production from reformat mixtures using a palladium membrane reactor system. *Journal of Membrane Science*, 390-391(32-42).
- AFHYPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible). (2008). *Tout savoir sur l'hydrogène*. Consulté le 01 14, 2015, sur Données générales sur l'hydrogène : Historique de l'hydrogène: Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui:
<http://www.afh2.org/uploads/memento/Fiche%201.3%20revision%20fevrier%202008.pdf>
- AFHYPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible). (2011). *Tout savoir sur l'hydrogène*. Consulté le 12 10, 2014, sur Données générales sur l'hydrogène: Historique de l'hydrogène:
http://www.afhypac.org/fr/1._donnees_generales_sur_l_hydrogene
- AFHYPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible). (2014). *Tout savoir sur l'hydrogène*. Consulté le 02 13, 2015, sur Production de l'hydrogène : production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles:
http://www.afhypac.org/images/documents/fiche_3.2.1_electrolyse_de_l_eau_rev._mai_2013_th.a.pdf
- Allouche, A.-R. (2011). Gabedita - A graphical user interface for computational chemistry softwares . *Journal of Computational Chemistry*, 32(174-182).
- Alshebani, A. (2008). Développement de membranes céramiques pour la séparation des gaz. Fibres creuses et composites mésoporeux de nouvelle génération. *Thèse en chimie*. Université Lyon 1.
- Anderson, D., Kottke, P., & Fedorov, A. (2014). Thermodynamic analysis of hydrogen production via sorption-enhanced steam methane reforming in a new class of variable volume batch-membrane reactor. *International journal of hydrogen energy*, 39(17985-17997).
- Armaroli, N., & Balzani, V. (2011). The Hydrogen Issue. *ChemSusChem*, 4(21-36).
- Ayral, A., & Rouessac, V. (2006). *Techniques innovantes pour la caracterisation optique microstructurale de couches minces*. Paris: CNRS Editions.
- Ayral, A., Hulea, V., Joulin, J.-P., & Julbe, A. (2014). Céramiques pour l'environnement : filtres, membranes, adsorbants et catalyseurs. *Techniques de l'Ingénieur*, N4805.
- Babicki, M., & Hall, A. (2003). *PSA technology hits the fast lane*. Consulté le 02 16, 2015, sur Chemical Processing: <http://www.chemicalprocessing.com/articles/2003/322/>

- Banerji, N., Serra, J., González, P., Chiussi, S., Parada, E., León, B., & Pérez-Amor, M. (1998). Oxidation processes in hydrogenated amorphous silicon nitride films deposited by ArF laser-induced CVD at low temperature. *Thin Solid Films*, 317(214-218).
- Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F., Servili, & S. (2007). Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy*, 33(554-570).
- Barklie, R. C., Collins, M., & Silva, S. R. (2000). EPR linewidth variation, spin relaxation times, and exchange in amorphous hydrogenated carbon. *Physical Review B*, 61(3546-3554).
- Bell, R., & Dean, P. (1966). Properties of vitreous silica: Analysis of random network models. *Nature*, 212(1354-1356).
- Bermudez, J., & Al. (2013). An overview of novel technologies to valorise coke oven gas. *Fuel Processing Technology*, 110(150-159).
- Bhave, R. (1991). *Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications*. Rotherdam: Springer Netherlands.
- Blaszczyk-Lezak, I., Wrobel, A., Kivitorma, M., Vayrynen, I., & Tracz, A. (2007). Silicon carbonitride by remote microwave plasma CVD from organosilicon precursor: Growth mechanism and structure of resulting Si:C:N films. *Applied Surface Science*, 253(7211-7218).
- Borgognoni, F., Tosti, S., Vadrucchi, M., & Santucci, A. (2011). Pure hydrogen production in a Pd-Ag multi-membranes module by methane steam reforming. *International journal of hydrogen energy*, 36(7550-7558).
- Boyer, C. (2012). Hydrogène. *Techniques de l'Ingénieur*, J 6 368.
- Breck, D. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Britz, P., Zartenar, & N. (2004). PEM - Fuel Cell System for Residential Applications. *Fuel Cells*, 4(269-275).
- Bulou, S., Le Brizoual, L., Miska, P., de Pouques, L., Bougdira, J., & Belmahi, M. (2012). Wide variations of SiC_xNy:H thin films optical constants deposited by H₂/N₂/Ar/hexamethyldisilazane microwave plasma. *Surface and Coatings Technology*, 208(46-50).
- Bustarret, E., Bensouda, M., Habrard, M., & Bruyere, J. (1988). Configurational statistics in a-Si_xNyH_z alloys: A quantitative bonding analysis. *Physical Review B*, 38(8171-8184).
- Cargill, R. (1990). Carbon Monoxide. *IUPAC Solubility Data Series*, 43.

- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(4901-4934).
- Carrara, A., Perdichizzi, A., & Barigozzi, G. (2011). Pd-Ag dense membrane application to improve the energetic efficiency of a hydrogen production industrial plant. *International journal of hydrogen energy*, 36(5311-5320).
- Chang, K., Yoshioka, T., Kanezashi, M., Tsuru, T., & K.L., T. (2011). Molecular simulation of micro-structures and gas diffusion behavior of organic–inorganic hybrid amorphous silica membranes. *Journal of Membrane Science*, 381(90-101).
- Chang, K.-C. (2012). Multi-focus image fusion using local energy pattern. *Applied Mechanics and Materials*, 145(119-123).
- Chang, K.-S., Yoshioka, T., Kanezashi, M., Tsuru, T., & Tung, K.-L. (2010). A molecular dynamics simulation of a homogeneous organic-inorganic hybrid silica membrane. *Chemical Communications*, 46(9140-9142).
- Cheng, L., Fu, Y., Liao, K., Chen, J., Hu, C., Hung, W., . . . Lai, J. (2014). A high-permeance supported carbon molecular sieve membrane fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition followed by carbonization for CO₂ capture . *Journal of Membrane Science*, 460(1-8).
- Christophorou, L., & Olthoff, J. (2004). *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases*. Berlin: Springer Science & Business Media.
- Cioraa, R., Fayyaz, B., Liu, P., Suwanmethanond, V., Mallada, R., Sahimi, M., & Tsotsis, T. (2004). Preparation and reactive applications of nanoporous silicon carbide membranes. *Chemical Engineering Science*, 59(4957-4965).
- Clever, H., & Young, C. (1987). Methane. *IUPAC Solubility Data Series*, 27/28.
- Connell, G., & Lewis, A. (1973). Comments on the evidence for sharp and gradual optical absorption edges in amorphous germanium. *Physica Status Solidi B*, 60(291-298).
- Coustel, R., Haacké, M., Rouessac, V., Durand, J., Drobek, M., & Julbe, A. (2014). An insight into the structure–property relationships of PECVD SiC_xN_y(O):H materials. *Microporous and mesoporous materials*, 191(97-102).
- Daiguji, H. (2014). *Transport and Adsorption Phenomena in Mesopores*. Dongqing Li: Vanderbilt.
- de Lange, R., Keizer, K., & Burggraaf, A. (1995). Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, 104(81-100).
- Delachat, F., Carrada, M., Ferblantier, G., Grob, J., & Slaoui, A. (2009). Properties of silicon nanoparticles embedded in SiN_x deposited by microwave-PECVD. *Nanotechnology*, 20(1-5).

- Dicko, M., Darkrim-Lamari, F., & Malbrunot, P. (2013). Combustible hydrogène : Production . *Techniques de l'ingénieur*, be 8565.
- Dolan, M. (2010). Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, 362(12-28).
- Du, N., Robertson, G., Pinnau, I., Thomas, S., & Guiver, M. (2009). Copolymers of Intrinsic Microporosity Based on 2,2',3,3'-Tetrahydroxy-1,1'-dinaphthyl. *Macromolecular Rapid Communications*, 30(584-588).
- Emsley, J. (2001). *Nature's building block's: An A-Z Guide to the elements*. New-York: Oxford University press Inc.
- Ferreira, I., Fortunato, E., Vilarinho, P., Viana, A., Ramos, A., Alves, E., & Martins, R. (2006). Hydrogenated silicon carbon nitride films obtained by HWCVD, PA-HWCVD and PECVD techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(1361-1366).
- G. de Morveau, L. B. (1787). *Méthode de nomenclature chimique*. Grenoble: Librairie CUCHET.
- Gallucci, F., Fernandez, K., Corengia, P., & van Sint Annaland, M. (2013). Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, 92(40-66).
- Gallucci, F., Paturzo, L., & Basile, A. (2004). A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(611-617).
- Gandia, L., Arzamendi, G., & Dieguez, P. (2013). *Renewable Hydrogen Technologies*. Amsterdam: Elsevier Science.
- Ghanem, B. S., McKeown, N., Budd, P., Selbie, J., & Fritsch, D. (2008). High-Performance Membranes from Polyimides with Intrinsic Microporosity. *Advanced Materials*, 20(2766-2771).
- Go, K., Sona, S., Kim, S., Kang, K., & Park, C. (2009). Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor. *International journal of hydrogen energy*, 34(1301-1309), pp. 1301-1309.
- Graham, T. (1866). On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. *Philosophical Magazine*, 156(399-439).
- Grainger, D., & Hägg, M. (2007). Evaluation of cellulose-derived carbon molecular sieve membranes for hydrogen separation from light hydrocarbons. *Journal of Membrane Science*, 306(307-317).
- Grandia, M., Arzamendi, G., & Dieguez, P. M. (2013). *Renewable Hydrogen Technologies*. Elsevier Science.

- Guruvenket, S., Andrie, S., Simon, M., Johnson, K. W., & Sailer, R. A. (2012). Atmospheric-Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of a-SiCN:H Films: Role of Precursors on the Film Growth and Properties. *Applied Materials & Interfaces*, 4(5293-5299).
- Guruvenket, S., Andrie, S., Simon, M., Johnson, K., & Sailer, R. (2011). Atmospheric Pressure Plasma CVD of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbonitride (a-SiCN:H) Films Using Triethylsilane and Nitrogen. *Plasma Processes and Polymers*, 8(1126-1136).
- Haacké, M., Coustel, R., Rouessac, V., Drobek, M., Roualdès, S., & Julbe, A. (2015). Optimization of the molecular sieving properties of amorphous SiCXNY:H hydrogen selective membranes prepared by PECVD. *The european physical journal special topics*, 224(1935-1943).
- Haacké, M., Coustel, R., Rouessac, V., Roualdès, S., & Julbe, A. (2015). Microwave PECVD Silicon Carbonitride Thin Films: A FTIR and Ellipsoporosimetry Study. *Plasma processes and polymers*.
- Hatlevik, Ø., Gade, S., Keeling, M., Thoen, P., Davidson, A., & Douglas Way, J. (2010). Palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: History, fabrication strategies, and current performance. *Separation and Purification Technology*, 73(59-64).
- Hayakawa, Y., Terasawa, N., Hayashi, E., & Abe, T. (1996). Plasma polymerization of cyclic perfluoroamines and composite membranes for gas separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(951-954).
- Hegemann, D., Brunner, H., & Oehr, C. (2003). Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208(281-286).
- Holleck, G. (1970). Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys. *Journal of physical chemistry*, 74(503-511).
- Hosseini, S., Teoh, M., & Chung, T. (2008). Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks. *Polymer*, 49(1594-1603).
- Huang, A., & Caro, J. (2011). Covalent post-functionalization of zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for enhanced hydrogen selectivity. *Angewandte Chemie*, 50(4979-4982).
- Iler, R. (1979). *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica*. New-York/Chichester/Brisbane/Toronto: John Wiley & Sons.

- Inagaki, N., Tasaka, S., & Park, M. (1990). Gas separation membrane made by plasma polymerization of 1,3-Ditrifluoromethylbenzene/CF₄ mixture. *Journal of Applied Polymer Science*, 40(143-153).
- IUPAC. (1976). Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis. *Pure and Applied Chemistry*, 46(71-90).
- Ivashchenko, V. I., Porada, O. K., Ivashchenko, L. A., Timofeeva, I. I., Sinel'nichenko, O. K., Butenko, O. O., & Ushakova, L. A. (2009). Characteristics of thin plasmachemical silicon carbon nitride films deposited using hexamethyldisilane. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 48(66-72).
- Iwahara, H., Asakura, Y., Katahira, K., & Tanaka, M. (2004). Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics. *Solid State Ionics*, 168(299-310).
- Jedrzejowski, P., Cizek, J., Amassian, A., Klemberg-Sapieha, J., Vlcek, J., & Martinu, L. (2004). Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD. *Thin Solid Films*, 447(201-207).
- Joensen, F., & Rostrup-Nielsen, J. (2002). Conversion of hydrocarbons and alcohols. *Journal of Power Sources*, 105(195-201).
- Jüttke, Y., Richter, H., Voigt, I., Prasad, R., Bazarjani, M., Gurlo, A., & Riedel, R. (2013). Polymer derived ceramic membranes for gas separation. *Chemical engineering transactions*, 32(1891-1896).
- Kafrouni, W. (2009). Membranes a-SiC_xN_y : H déposées par CVD-plasma. Tamis moléculaire pour la perméation de l'hélium. *Thèse en Chimie des Matériaux*(p.150). Université Montpellier 2.
- Kafrouni, W., Rouessac, V., Julbe, A., & Durand, J. (2009). Synthesis of PECVD a-SiC_xN_y:H membranes as molecular sieves for small gas separation. *Journal of Membrane Science*, 329(130-137).
- Kafrouni, W., Rouessac, V., Julbe, A., & Durand, J. (2010). Synthesis and characterization of silicon carbonitride films by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using bis(dimethylamino)dimethylsilane (BDMADMS), as membrane for a small molecule gas separation. *Applied Surface Science*, 257(1196-1203).
- Kanezashi, M., Fuchigami, D., Yoshioka, T., & Tsuru, T. (2013). Control of Pd dispersion in sol-gel-derived amorphous silica membranes for hydrogen separation at high temperatures. *Journal of Membrane Science*, 439(78-86).
- Kean, S. (2009). Eco-Alchemy in Alberta. *Science*, 326(1052-1055).

- King, S., Bielefeld, J., French, M., & Landford, W. (2011). Mass and bond density measurements for PECVD a-SiC_x:H thin films using Fourier transform-infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(3602-3615).
- Kishore Das, J., Das, N., & Bandyopadhyay, S. (2013). Highly oriented improved SAPO 34 membrane on low cost support for hydrogen gas separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(4966-4973).
- Kita, H., Lin, X., Murata, S., Tanaka, K., & Okamoto, K. (1996). Plasma polymerization over porous inorganic membranes and the permeability of the membranes (II). *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 9(237-242).
- Knudsen, M. (1950). *The Kinetic Theory of Gases: Some Modern Aspects*. Madison: Meuthem & Company.
- Konuma, M. (1992). *Film Deposition by Plasma Techniques*. Springer Berlin Heidelberg.
- Koros, W., & Hellums, M. (1989). *Transport properties*. New-York: Wiley-Interscience Publishers.
- Kothari, R., Buddhi, D., & Sawhney, R. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(553-563).
- Kulikovsky, V., Ctvrtlik, R., Vorlicek, V., Zelezny, V., Bohac, P., & Jastrabik, L. (2014). Effect of air annealing on mechanical properties and structure of SiC_xN_y magnetron sputtered films. *Surface and Coatings Technology*, 240(76-85).
- Landau, L., & Lifshitz, E. (1960). *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press.
- Lasorsa, C., Perillo, P., & Morando, P. (2010). Protective SixOyCz coatings on steel prepared by plasma activated chemical vapour deposition. *Surface and Coatings Technology*, 204(2813-2816).
- Lau, C., Li, P., Li, F., Chung, T., & Paul, D. (2013). Reverse-selective polymeric membranes for gas separations. *Progress in Polymer Science*, 38(740-766).
- Lee, D.-J., Li, Q., Kim, H., & Lee, K. (2012). Preparation of Ni-MOF-74 membrane for CO₂ separation by layer-by-layer seeding technique. *Microporous and Mesoporous Materials*, 163(169-177).
- Li, F., Xiao, Y., Ong, Y., & Chung, T. (2012). UV-Rearranged PIM-1 Polymeric Membranes for Advanced Hydrogen Purification and Production. *Advanced Energy Materials*, 2(1456-1466).
- Linde. (2009). *Hydrogen Recovery by Pressure Swing Adsorption*. Tacherting.
- Liu, K., Song, S., & Subramani, V. (2009). *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. New-York: John Wiley & Sons.

- Lo, C., Lin, M., Liao, K., De Guzman, M., Tsai, H., Rouessac, V., . . . Lai, J. (2010). Control of pore structure and characterization of plasma-polymerized SiOCH films deposited from octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS). *Journal of Membrane Science*, 365(418-425).
- Lu, G., J.C. Diniz da Costa, J., Duke, M., Giessler, S., Socolow, R., Williams, R., & Kreutz, T. (2007). Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(589-603).
- Lucovsky, G. (1979). Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids. *Solid State Communications*, 29(571-576).
- M. de Vos, R., & Verweij, H. (1998). Improved performance of silica membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 143(37-51).
- Ma, X., Swaidan, R., Teng, B., Salinas, O., Litwiller, E., Han, Y., & Pinnau, I. (2013). Carbon molecular sieve gas separation membranes based on an intrinsically microporous polyimide precursor. *Carbon*, 62(88-96).
- Matsumoto, H., Shimura, T., Iwahara, H., Higuchi, T., Yashiro, K., Kaimai, A., . . . Mizusaki, J. (2006). Hydrogen separation using proton-conducting perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412(456-462).
- Meyyappan, M., Delzeit, L., Cassell, A., & Hash, D. (2003). Carbon nanotube growth by PECVD: a review . *Plasma Sources Science and Technology*, 12(205-216).
- Morimoto, A., Miura, T., Kumeda, M., & Shimizu, T. (1982). Defects in hydrogenated amorphous silicon-carbon alloy films prepared by glow discharge decomposition and sputtering . *Journal of Applied Physics*, 53(7299-7305).
- Mousseau, N., & Barkema, G. (2004). Binary continuous random networks. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16(S5183-S5190).
- Nagasawa, H., Shigemoto, H., Kanezashi, M., Yoshioka, T., & Tsuru, T. (2013). Characterization and gas permeation properties of amorphous silica membranes prepared via plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Membrane Science*(45-53).
- Nehlsen, S., Hunte, T., & Müller, J. (1995). Gas permeation properties of plasma polymerized thin film siloxane-type membranes for temperatures up to 350°C. *Journal of Membrane Science*, 106(1-7).
- Nomura, M., Ono, K., Gopalakrishnan, S., Sugawara, T., & Nakao, S. (2005). Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method. *Journal of Membrane Science*, 251(151-158).

- Norby, T., & Haugsrud, R. (2006). *Nonporous Inorganic Membranes: For Chemical Processing : Dense Ceramic Membranes for Hydrogen Separation*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Ockwig, N., & Nenoff, T. (2007). Membranes for Hydrogen Separation. *Chemical Reviews*, 107(4078-4110).
- Ohta, T. (2009). *Energy Carriers and Conversion Systems with Emphasis on Hydrogen, Volume 1* (Vol. 1). Oxford: EOLSS Publishers Co Ltd.
- Oyama, S., & Al., e. (2011). Review on Mechanisms of Gas Permeation through Inorganic Membranes. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 54(298-309).
- Pacheco Tanaka, D., Llosa Tanco, M., Nagase, T., Okazaki, J., Wakui, Y., Mizumaki, F., & Suzuki, T. (2006). Fabrication of Hydrogen-Permeable Composite Membranes Packed with Palladium Nanoparticles. *Advanced Materials*, 18(630-632).
- Pacheco Tanaka, D., Llosa Tanco, M., Okazaki, J., Wakui, Y., Mizumaki, F., & Suzuki, T. (2008). Preparation of “pore-fill” type Pd–YSZ–Al₂O₃ composite membrane supported on Al₂O₃ tube for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, 320(436-441).
- Pagès, X. (2001). Décharge luminescente transportée pour la synthèse de membranes a-SiC_x : H à l'intérieur d'un support céramique tubulaire. *Thèse en chimie des Matériaux*(p. 210). Université Montpellier 2.
- Pagès, X., Rouessac, V., Cot, D., Nabias, G., & Durand, J. (2001). Gas permeation of PECVD membranes inside alumina substrate tubes. *Separation and Purification Technology*, 25(399-406).
- Pandey, P., & Chauhan, R. (2001). Membranes for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 26(853-893).
- Park, S., Kim, N., Kim, U., Hong, S., & Sasabe, H. (1990). Plasma Polymerization of Hexamethyldisilazane. *Polymer Journal*, 22(242-249).
- Peter, S., Bernütz, S., Berg, S., & Richter, F. (2013). FTIR analysis of a-SiCN:H films deposited by PECVD. *Vacuum*, 98(81-87).
- Peters, T., Stange, M., & Bredesen, R. (2011). On the high pressure performance of thin supported Pd–23%Ag membranes—Evidence of ultrahigh hydrogen flux after air treatment. *Journal of Membrane Science*, 378(28-34).
- Phair, J., & Badwal, S. (2006). Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics*, 12(103-115).
- Phair, J., & Donelson, R. (2006). Developments and design of novel (Non-Palladium-Based) metal membranes for hydrogen separation. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(5657-5674).

- Qiu, S., Xue, M., & Zhu, G. (2014). Metal–organic framework membranes: from synthesis to separation application. *Chemical Society Reviews*, 43(6116-6140).
- Rahimpour, M., & Al. (2013). The enhancement of hydrogen recovery in PSA unit of domestic petrochemical plant. *Chemical Engineering Journal*, 226(44-459).
- Raut, H., Ganesh, V., Sreekumaran Nair, A., & Ramakrishna, S. (2011). Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy & Environmental Science*, 4(3779-3804).
- Reinecke, S., & Sleep, B. (2002). Knudsen diffusion, gas permeability, and water content. *Water resources research*, 38(1280-1295).
- Ristein, J., Stief, R. T., Ley, L., & Beyer, W. (1998). A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion. *Journal of Applied Physics*, 84(3836-3847).
- Robeson, L. (2008). The upper bound revisited. *Journal of membrane science*, 320(390-400).
- Rodrigues, S., Whitley, R., & Mendes, A. (2014). Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes based on resorcinol–formaldehyde resin. *Journal of Membrane Science*, 459(207-216).
- Roldan, R. (2015). Technical and economic feasibility of adapting an industrial steam reforming unit for production of hydrogen from renewable ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40-4(2035-2046).
- Romero, C., Noyola, J., Santiago, U., Valladares, R., Valladares, A., & Valladares, A. (2010). A new approach to the computer modeling of amorphous nanoporous structures of semiconducting and metallic materials: A review. *Materials*, 3(467-502).
- Rostrup-Nielsen, J., J., S., & Norskov, J. (2002). Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*, 47(65-139).
- Roualdès, S. (2000). Elaboration par PECVD et caractérisation de membranes polysiloxanes plasma pour la perméation gazeuse. *Thèse en Chimie des Matériaux*(p. 260). Université Montpellier 2.
- Roualdès, S., Van der Lee, A., Berjoan, R., Sanchez, J., & Durand, J. (1999). Gas separation properties of organosilicon plasma polymerized membranes. *Materials, Interfaces, and Electrochemical Phenomena*, 45(1566-1575).
- Rouessac, V. (2007). Contribution à l'étude microstructurale des couches minces supportées a-SiO et autres membranes poreuses. *HDR*. Université Montpellier 2.
- Sakata, J., Yamamoto, M., & Hirai, M. (1986). Plasma polymerized membranes and gas permeability. II. *Journal of Applied Polymer Science*(1999-2006).
- Scharlin, P. (1996). Carbon Dioxide in Water and Aqueous Electrolyte Solutions. *IUPAC Solubility Data Series*, 62.

- Schlemm, H., Mai, A., Roth, S., Roth, D., Baumgartner, K.-M., & Muegge, H. (2003). Industrial large scale silicon nitride deposition on photovoltaic cells with linear microwave plasma sources. *Surface and coatings technology*, 174-175(208-211).
- Schmidt, J., & Kerr, M. (2001). Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65(585-591).
- Schmidt, M., Baldrige, K., Boatz, J., Elbert, S., Gordon, M., Jensen, J., . . . Montgomery, J. (1993). General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14(1347-1363).
- Shayapov, V. R., Rumyantsev, Y., Fainer, N., & Ayupov, B. (2012). Optical and mechanical properties of films obtained by plasma decomposition of hexamethyldisilazane. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(1716-1720).
- Shi, L., Goldbach, A., & Xu, H. (2011). High-flux H₂ separation membranes from (Pd/Au)_n nanolayers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(2281-2284).
- Shirasaki, Y., Tsuneki, T., Ota, Y., Yasuda, I., Tachibana, S., Nakajima, H., & Kobayashi, K. (2009). Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas. *International journal of hydrogen energy*, 34(4482-4487).
- Song, B., & Forsyth, J. (2013). CACHET 2: Carbon Capture and Hydrogen Production with Membranes. *Energy Procedia*, 37(1050-1059).
- Song, J., Du, N., Dai, Y., Robertson, G., Guiver, M., Thomas, S., & Pinnau, I. (2008). Linear High Molecular Weight Ladder Polymers by Optimized Polycondensation of Tetrahydroxytetramethylspirobisindane and 1,4-Dicyanotetrafluorobenzene. *Macromolecules*, 41(7411-7417).
- Soppe, W., Bieberich, A., Devilee, C., Donker, H., & Schlemm, H. (2003). High rate growth of micro-crystalline silicon by microwave-PECVD. *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. Osaka.
- Sperle, T., Chen, D., Lodeng, R., & Holmen, A. (2005). Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst: Criteria for carbon free operation. *Applied Catalysis A: General*, 282(195-204).
- Suda, H., Yamauchi, H., Uchimar, Y., Fujiwara, I., & Haraya, K. (2006). Preparation and gas permeation properties of silicon carbide-based inorganic membranes for hydrogen separation. *Desalination*, 193(252-255).
- Sun, L., & Thonneller, J. (2004). Perméation gazeuse. *Techniques de l'ingénieur*(j2810).
- Szekeres, A., Kirov, K., & Alexandrova, S. (1981). Plasma photoresist stripping in a planar reactor. *Physica Status Solidi*, 63(371-374).

- Takaba, H., Matsuda, E., & Nakao, S. (2004). Correlation of temperature dependence of gas permeability with pore size in molecular sieving membranes: A grand canonical ensemble molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(14142-14147).
- Taylor, A., Fendrych, F., Fekete, L., Vlček, J., Řezáčová, V., Petrák, V., . . . Liehr, M. (2011). Novel high frequency pulsed MW-linear antenna plasma-chemistry: Routes towards large area, low pressure nanodiamond growth. *Diamond & Related Materials*, 20(613-615).
- Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., & Merle, D. (1995). Remote Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of Amorphous Carbon : Optical Emission Spectroscopy Characterisation of the Afterglow and Growth Rates. *Journal de Physique V*, 5(593-600).
- Tsugawa, K., Ishihara, M., Kim, J., Hasegawa, M., & Koga, Y. (2006). Large Area and Low Temperature Nanodiamond Coating by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 16(337-346).
- U.S. Department of energy. (s.d.). *Appendix A: Lower and Higher Heating Values of Gas, Liquid and Solid Fuels*. Consulté le 12 10, 2014, sur Biomass Energy Data Book: <http://cta.ornl.gov/bedb/index.shtml>
- Uhlhorn, R., Keiser, K., & Burggraaf, A. (1989). Gas and surface diffusion in modified γ -alumina systems. *Journal of membrane science*, 46(225-241).
- Uhlhorn, R., Keizer, K., & Burggraaf, A. (1992). Gas transport and separation with ceramic membranes. Part I. Multilayer diffusion and capillary condensation. *Journal of membrane science*, 66(259-269).
- Uhlhorn, R., Keizer, K., & Burggraaf, A. (1992). Gas transport and separation with ceramic membranes. Part II. Synthesis and separation properties of microporous membranes. *Journal of membrane science*, 66(271-287).
- Valladares, A., Díaz-Celaya, J., Galván-Colín, J., Mejía-Mendoza, L., Alvarez-Ramirez, F., Qu, D., & Shen, J. (2011). New Approaches to the Computer Simulation of Amorphous Alloys: A Review. *Materials*, 4(716-781).
- Van Ginhoven, R., Jónsson, H., & Corrales, L. (2005). Silica glass structure generation for ab initio calculations using small samples of amorphous silica. *Physical Review B*, 71(024208).
- Vassallo, E., Cremona, A., Ghezzi, F., Delleria, F., Laguardia, L., Ambrosone, G., & Coscia, U. (2006). Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD. *Applied Surface Science*, 252(7993-8000).

- Vetter, M., Martin, I., Orpella, A., Puigdollers, J., Voz, C., & Alcubilla, R. (2004). IR-study of a-SiC_x:H and a-SiC_xNy:H films for c-Si surface. *Thin Solid Films*, 451-452(340-344).
- Wang, C., & Hsiue, G. (1993). Oxidation of polyethylene surface by glow discharge and subsequent graft copolymerization of acrylic acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(1307-1314).
- Wang, H., Dong, X., & Lin, Y. (2014). Highly stable bilayer MFI zeolite membranes for high temperature hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, 450(425-432).
- Wang, L., & Hong, F. (2005). Carbon-based molecular sieve membranes for gas separation by inductively-coupled-plasma chemical vapor deposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77(167-174).
- Wang, M., Wang, Z., Gong, X., & Guo, Z. (2014). The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29(573-588).
- Weichart, J., & Müller, J. (1993). Plasma polymerization of silicon organic membranes for gas separation. *Surface and Coatings Technology*, 59(342-344).
- Weichart, J., & Müller, J. (1994). Investigation of the concentration driven permeation of diluted SO₂, NO₂, and CO in silicon organic membranes prepared by plasma polymerization. *Journal of Membrane Science* (87-93).
- Wertheimer, M., & Moisau, M. (1994). Processing of electronic materials by microwave plasma. *Pure and Applied Chemistry*, 66(1343-1352).
- Westermann, P., Jorgensen, B., Lange, L., Ahring, B. K., & Christensen, C. H. (2007). Maximizing renewable hydrogen production from biomass in a bio/catalytic refinery. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(4135-4141).
- Wooten, F., Winer, K., & Weaire, D. (1985). Computer generation of structural models of amorphous Si and Ge. *Physical Review Letters*, 54(1392-1395).
- Wrobel, A., Blaszczyk-Lezak, I., Uznanski, P., & Glebocki, B. (2011). Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of amorphous silicon carbonitride (a-SiCN) coatings derived from tris(dimethylamino)silane. *Plasma Processes and Polymers*, 8(542-556).
- Yamamoto, M., Sakata, J., & Hirai, M. (1984). Plasma polymerized membranes and gas permeability. I. *Journal of Applied Polymer Science*, 29(2981-2987).
- Yan, S., Maeda, H., Kusakabe, K., & Morooka, S. (1994). Hydrogen-Permselective SiO₂ Membrane Formed in Pores of Alumina Support Tube by Chemical Vapor Deposition with Tetraethylorthosilicate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(2096-2101).

- Yasuda, H. (1981). Glow discharge polymerization. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 16(199-293).
- Yasuda, H., & Hsu, T. (1975). Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed R.F. discharge. *Journal of Applied Polymer Science*, 19(1403-1408).
- Yave, W., Szymczyk, A., Yave, N., & Roslaniec, Z. (2010). Design, synthesis, characterization and optimization of PTT-b-PEO copolymers: A new membrane material for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 362(407-416).
- Yokoyama, S., Hirose, M., & Osaka, Y. (1981). Electron Spin Resonance in Discharge-Produced Silicon Nitride . *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(L35).
- Yun, S., & Oyama, S. (2011). Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *Journal of Membrane Science*, 375(28-45).
- Zachariasen, W. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(3841-3851).

Annexe 1

En général, pour calculer l'incertitude u d'un appareil de mesure, la norme AFNOR indique que :

- Si l'incertitude est de type : $\Delta m = \pm x$, alors :

Équation 46
$$u = \Delta m / \sqrt{3}$$

- Si l'incertitude est « simple » :

Équation 47
$$u = \Delta m / \sqrt{12}$$

Dans le cas où différents appareils sont utilisés, la somme des incertitudes relatives est définie par :

Équation 48
$$\left(\frac{\Delta m_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \right)^2 = \left(\frac{u_1}{m_1} \right)^2 + \left(\frac{u_2}{m_2} \right)^2 + \left(\frac{u_x}{m_x} \right)^2$$

On utilise ces équations pour calculer l'incertitude relative des mesures de perméances en gaz purs et en mélange de gaz. Certains facteurs étant différents en fonction de la membrane, gaz, pression et température testées, on calcule les valeurs d'incertitudes maximales.

Incertitude gaz purs

L'incertitude relative, dans le cas de la mesure de la perméance en gaz purs dans le banc de perméance de gaz purs, dépend de plusieurs facteurs qui sont :

- en amont de la membrane, la mesure de la pression du gaz appliqué (0,3%).
- pour la membrane, la mesure du diamètre des joints permettant l'étanchéité de la cellule (3,2%).
- pour la détermination du débit des gaz, l'incertitude prend en compte deux facteurs, la graduation du débitmètre à bulle (5,8%) et le chronomètre (erreur sur le dernier chiffre significatif du chronomètre + erreur due au temps de réaction de l'utilisateur = 2,0%).

Il y a donc une incertitude relative sur la mesure de la perméance de l'ordre de 7%.

Incertitude mélange de gaz

L'incertitude relative, dans le cas de la mesure de la perméance en mélange de gaz dans le pilote de séparation de gaz MEGA, dépend de plusieurs facteurs qui sont :

- en amont et en aval de la membrane, la mesure des pressions des gaz appliqués (0,6%).
- pour la membrane, la mesure du diamètre des joints permettant l'étanchéité de la cellule (3,2%).
- pour la détermination du débit des gaz, l'incertitude prend en compte deux facteurs, la mesure de la somme des débits de gaz (5,0%) et une incertitude liée à la calibration de la chromatographie (1,0%).

Il y a donc une incertitude relative sur la mesure de la perméance de l'ordre de 6%.

Annexe 2

Cette annexe est tirée des travaux réalisés par l'équipe de King [1]. Pour relier la concentration des liaisons et l'intensité d'absorption des bandes IRTF associée, on utilise la loi de Beer-Lambert. Dans cette loi, la transmittance est fonction de la longueur de trajet optique (d), du coefficient d'extinction molaire (ϵ) et de la concentration (c) en liaisons absorbantes dans l'échantillon. La transmittance (T) est définie selon l'Équation 49 et convertie en absorbance (A) selon l'Équation 50.

Équation 49
$$T = I / I_0 = 10^{-\epsilon dc}$$

Équation 50
$$A = -\log T = \epsilon dc$$

Après réarrangement, on obtient l'Équation 51.

Équation 51
$$[\text{Liaison}_i] = A/\epsilon d = k_i \cdot A/d = k_i \cdot \alpha$$

avec k_i , l'inverse du coefficient d'extinction molaire ϵ et α , le coefficient d'absorption. Il est donc plus pratique d'exprimer la concentration des liaisons en fonction du coefficient d'absorption. Cependant les valeurs de A ne prennent pas en compte les absorptions par le substrat ainsi que les multiples réflexions internes de la lumière sur la surface et les diverses interfaces (air-couche, couche-substrat et substrat-air).

Dans notre cas, le silicium utilisé comme substrat et la couche PECVD présentent des indices optiques bien différents (3,8 et $\sim 1,67$ à 670nm respectivement). L'analyse décrite par Connell et Lewis [2] est donc appropriée. Dans ce cas, les réflexions internes à l'intérieur du film PECVD et du substrat ne sont pas prises en compte. L'expression qui relie le coefficient d'absorbance et la transmittance est donnée dans l'Équation 52.

Équation 52
$$e^{-\alpha d} = (1/B) \{A + [A^2 + 2BT(1 - R_2R_3)]^{1/2}\}$$

où $A = - (1-R_1) (1-R_2) (1-R_3)$, $B = 2T (R_1R_2 + R_1R_3 - 2R_1R_2R_3)$ et R_1 , R_2 et R_3 sont la réflectances des interfaces air-film, film-substrat et substrat-air respectivement. Les réflectances sont déduites par $R_{ab} = [(n_b - n_a) / (n_b + n_a)]^2$ où n les indices optiques à 670 nm.

Cependant, dans notre cas, la transmittance prenant en compte l'intensité de l'ensemble couche/substrat et non pas la couche seule, il est nécessaire de définir le terme A de l'Équation 52 comme un terme A' définit par :

Équation 53
$$A' = A \cdot (1+R_3) / (1-R_3)$$

Le coefficient d'absorbance α , obtenu à partir de l'Équation 52, est présenté sur la Figure 84.

C'est à partir de ces absorbances A' que sont extraites les concentrations en liaisons [N-H], [C-H] et [Si-H] (chapitres 3.1.2 et 4.3.1)

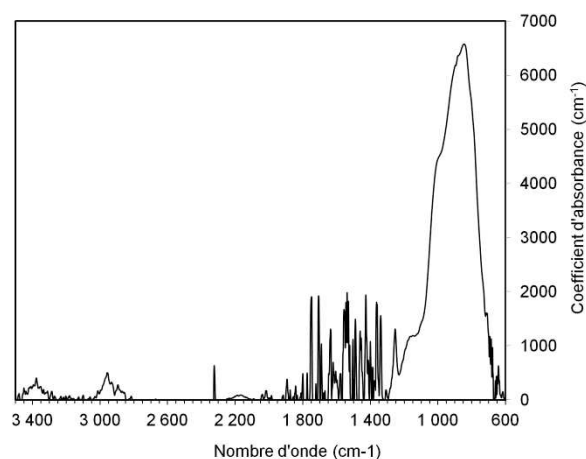


Figure 84 : Spectre IRTF obtenu par la méthode de King et Connell pour l'échantillon BF-Etude02-01.

[1] **King, S.W.; Bielefeld, J.; French, M. et Landford, W.A.**, 2011, Mass and bond density measurements for PECVD a-SiC_x:H thin films using Fourier transform-infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011, Vol. 357, 3602-3615.

[2] **Connell, G.A.N. et Lewis, A.**, 1973, Comments on the evidence for sharp and gradual optical absorption edges in amorphous germanium. *Physica Status Solidi B*. 1973, Vol. 60, 291-298.

Membranes PECVD à base de $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ pour la séparation de l'hydrogène

Le but de ces travaux était de développer des membranes non oxydes $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ par PECVD, permselectives à H_2 et avec une bonne stabilité hydrothermale jusqu'à 400°C , afin d'envisager la mise au point d'un module membranaire s'intégrant dans une chaîne de purification de l'hydrogène. Des dépôts ont été réalisés dans deux types de réacteurs PECVD basse-fréquence (BF) et micro-ondes (MO), en utilisant les précurseurs HMDSN et NH_3 , et l'argon en tant que gaz vecteur. Dans un premier temps, différentes conditions de synthèse ont été étudiées afin d'obtenir une riche variété de matériaux déposés en couche mince soit sur silicium monocristallin (pour les caractérisations physico-chimiques), soit sur supports mésoporeux plans (pour les caractérisations du transport de gaz). Dans le réacteur BF, les paramètres tels que la température ($25 - 300^\circ\text{C}$) et la pression en NH_3 ($0 - 0,4$ mbar) lors de la synthèse ont été étudiés. En réacteur MO, ces études ont été complétées par la variation de la puissance ($100 - 200\text{W}$). L'influence de ces paramètres sur la structure microporeuse des matériaux a été prouvée, et des corrélations avec les performances des membranes pour la séparation d'hydrogène ont été établies. Pour les deux types de réacteurs, un comportement de tamis moléculaire avec un bon compromis entre perméance et sélectivité pour He a été démontré. Dans un second temps, les travaux se sont tournés vers un transfert de la technologie vers l'industrie a été considéré en deux étapes. La première étape du transfert a été de remplacer les gaz purs (He , N_2 , CO_2) par un mélange gazeux ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$) sec ou sous atmosphère humide, en conservant la géométrie plane pour les supports. Les résultats prouvent que, malgré une légère diminution de la perméance pour les gaz de petites tailles inhérent au remplacement de He par H_2 , les membranes restent efficaces pour la séparation de H_2 . De plus, la présence d'humidité à 150°C semble augmenter les performances et prouve la stabilité hydrothermale des membranes à cette température. La seconde étape du transfert concerne le passage d'une géométrie de substrat plane à tubulaire avec dépôt des membranes PECVD sur la surface externe des supports tubulaires. Les résultats montrent que la qualité de surface de ces substrats est principalement responsable de la diminution des performances des membranes, même si la stabilité hydrothermale semble être conservée.

Mots clés : Membranes permselectives à H_2 , $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, PECVD micro-ondes, tamis moléculaire.

Silicon carbonitride PECVD membranes permselective to hydrogen

The aim of this work was to develop innovative $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ membranes prepared by PECVD, with good selectivity for gas with small kinetic diameters (H_2/He) and with good hydrothermal stability. For this purpose, membrane depositions were carried out in two types of reactors (low frequency LF and microwave MW) using both HMDSN and NH_3 as precursors and argon as a carrier gas. First, different synthesis conditions were investigated in order to obtain a large range of materials deposited as thin layers on monocrystalline silicon (for physicochemical characterizations) and mesoporous planar substrates (for membrane characterization). In the LF reactor, parameters such as deposition temperature and NH_3 pressure during the synthesis were studied. In MW reactor, these studies were supplemented by the change of electric power applied to the plasma. The influence of these parameters on the microporous structure of the materials has been proven, and correlations with the membranes ability to selectively permeate hydrogen have been established. For both types of reactors, a molecular sieving behavior was obtained with the following performance: single gas He permeance $> 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ and He/CO_2 ideal selectivity = 50 at 400°C . Secondly, the first steps for a transfer of this lab scale technology towards industry are investigated. At first, single gas (He , N_2 and CO_2) were replaced by a gas mixture containing H_2 , CO , CO_2 and CH_4 for studying separation factors both in dry and wet conditions, while keeping a planar mesoporous substrate. The results showed that, despite a slight decrease in H_2 permselectivity, the membrane was still a good candidate for this purpose. In addition, the presence of moisture at 150°C seemed to slightly increase performance and proved the hydrothermal stability of the membrane at this temperature. The second step corresponds to the transfer from planar to tubular geometry, with the PECVD membranes deposited on the outer surface of the tubes. The results showed that the geometric stresses and the possible mesoscopic defects of these substrates greatly reduced the H_2 selectivity of the deposited $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ membrane materials, although their molecular sieving behavior and thermal stability at 400°C were kept.

Keywords : H_2 permselectivity membrane, $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, MW PECVD, molecular sieving.